

ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON
WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON
M. BODENSTEIN · K. CLUSIUS · C. WAGNER

ABTEILUNG B
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE

BAND 50

MIT 151 ABBILDUNGEN IM TEXT



AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT
BECKER & ERLER KOM.-GES. LEIPZIG · 1941

PRINTED IN GERMANY

Inhalt von Band 50.

Heft 1 und 2.

Ausgegeben im September 1941.

Seite

<i>M. v. Ardenne und U. Hofmann</i> , Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen über die Struktur von Rußen. (Mit 4 Abbildungen im Text)	1
<i>R. Fricke, Th. Schoon und W. Schröder</i> , Eine gleichzeitige röntgenographische und elektronenmikroskopische Verfolgung der thermischen Umwandlungsreihe $\gamma\text{-FeOOH}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. (Mit 6 Abbildungen im Text)	13
<i>R. Suhrmann und P. Klein</i> , Über die Struktur der 2. CH-Oberschwingung und die Ermittlung integraler Extinktionsäquivalente flüssiger aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe im Ultrarotspektrum. (Mit 16 Abbildungen im Text)	23
<i>K. F. Buschmann und K. Schäfer</i> , Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VIII. Untersuchung der Anregbarkeit verschiedener Normalschwingungen auf Grund exakter Schalldispersionsmessungen. (Mit 3 Abbildungen im Text)	73
<i>K. Weber</i> , Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Luminescenz des Luzigenins. I. (Mit 9 Abbildungen im Text)	100
<i>G. V. Schulz</i> , Zur Frage der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion bei Kettenreaktionen, insbesondere Polymerisationsreaktionen	116
<i>Conrad Weygand, Rudolf Gabler und Joachim Hoffmann</i> , Über kristallin-flüssig auftretende aliphatische Monocarbonsäuren. 3. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten	124
<i>A. van Itterbeek und J. Borghs</i> , Messungen über die VAN DER WAALSSche Adsorption von Gasen (H_2 , D_2 , CH_4 , N_2 und Ne) an Nickelplättchen. (Mit 10 Abbildungen im Text)	128
Berichtigung	142

Heft 3 und 4.

Ausgegeben im September 1941.

<i>A. Eucken und B. Sarstedt</i> , Zur Kenntnis der Molwärme organischer Dämpfe. I. Das Meßverfahren und vorläufige Ergebnisse. (Mit 7 Abbildungen im Text)	143
<i>H. Gerding und E. Smít</i> , Die RAMAN-Spektren der flüssigen und festen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aluminiums. (Mit 10 Abbildungen im Text)	171
<i>Ernst Kordes</i> , Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. IV. Mitteilung. Änderung des Feinbaus innerhalb des Systems $\text{P}_2\text{O}_5\text{-ZnO}$. (Mit 5 Abbildungen im Text)	194
<i>Werner Kuhn, Hans Martin und K. H. Eldau</i> , Anreicherung der Chlorisotopen durch Bestrahlung von Chlordioxyd bei niedrigem Druck. (Beitrag zur Photochemie des Chlordioxyds.) (Mit 5 Abbildungen im Text)	213

Heft 5 und 6.

Ausgegeben im November 1941.

Seite

<i>B. Baule, O. Kratky und R. Treer</i> , Der übermolekulare Aufbau der Hydrat-cellulose. Die Einführung der Blättchenmicelle in die Theorie der Deformationsvorgänge. (Mit 13 Abbildungen im Text)	255
<i>W. Schramek</i> (gemeinsam mit <i>Ursula Metzner</i> und <i>Elfriede Seidel</i>), Über die Quellung und den Auflösungsmechanismus von xanthogenierten Natron-cellulosefasern. IV. Mitteilung. (Mit 7 Abbildungen im Text)	298
<i>G. V. Schulz und F. Blaschke</i> , Orientierende Versuche zur Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters. Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. XI. (Mit 5 Abbildungen im Text)	305
<i>W. Krauß und Adalbert Neuhaus</i> , Über die zu Stickoxydul führende katalytische Oxydation von Ammoniak an oxydischen Kontakten. (Mit 13 Abbildungen im Text)	323
<i>A. van Itterbeek und W. van Dingenen</i> , Über die katalytische Wirkung von Nickel und Kupfer-Thorium bei der Bildung von Methan und schweren Gasen. (Mit 12 Abbildungen im Text)	341
<i>G. Kortüm</i> , Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. V. Die Lichtabsorption aliphatischer und aromatischer Azo- und Diazo-verbindungen. (Mit 7 Abbildungen im Text)	361
<i>Eduard Hertel und Kurt Alfred Hoffmann</i> , Über die Wirkung von Substituenten an olefinischen Kohlenstoffatomen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen und Divinylen. (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. 5.) (Mit 18 Abbildungen im Text)	382
<i>K. Clusius</i> (nach Versuchen mit <i>L. Staveley</i> und <i>G. Dickel</i>), Über Trennversuche der Xenonisotope durch Rektifikation; der Tripelpunktsdruck des Xenons. (Mit 1 Abbildung im Text)	403
Autorenregister von Band 50	414

Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen über die Struktur von Rußen.

Von

M. v. Ardenne und U. Hofmann.

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 26. 4. 41.)

Auf Grund der röntgenographischen Bestimmung der Kristallgröße und der Messung des Adsorptionsvermögens war gefolgert worden, daß bei feinkristallinen Kohlenstoffarten geringes Adsorptionsvermögen durch dichte Packung der Einzelkristalle zu Sekundär aggregaten verursacht wird, während bei hohem Adsorptionsvermögen eine lockere Packung vorliegt. Die elektronenmikroskopischen Bilder dreier Ruße ließen diese dichte und lockere Struktur der Sekundär aggregare deutlich erkennen und bestätigten die obige Annahme. — Die röntgenographisch und elektronenmikroskopisch bestimmten Werte für die Kristallgröße zeigten gute Übereinstimmung.

Im Anschluß an die Untersuchungen von U. HOFMANN¹⁾ über die Struktur der feinkristallinen Kohlenstoffarten, wie der Ruße und Aktivkohlen, schien es interessant, die durch röntgenographische Teilchengrößenbestimmung, Messung des Adsorptionsvermögens und andere Methoden ermittelten Werte für die Kristallgröße und die Struktur der Kohlenstoff aggregare durch Untersuchungen mit dem Elektronenmikroskop zu ergänzen.

Einen Einblick in die Größe und den Zusammenhalt der Kristalle bei feinkristallinen Kohlenstoffen wird man mit dem Elektronenmikroskop am besten dann erhalten, wenn zwei Voraussetzungen vorliegen:

1. Die Abmessungen der Kristalle müssen so groß sein, daß diese im Elektronenmikroskop deutlich sichtbar werden. Bei dem höchsten zur Zeit erreichten Auflösungsvermögen²⁾ von 22 Å ist dies praktisch der Fall, wenn der mittlere Kristalldurchmesser 50 Å übersteigt.

2. Die Kristalle müssen möglichst locker zueinander gelagert sein, da bei dichter Lagerung das Mikroskop sonst nicht die Einzelkristalle erkennen läßt und nur die Flocken oder Körner zeigt, die bereits Hunderte oder Tausende von Kristallen enthalten.

¹⁾ U. HOFMANN und D. WILM, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 401 und Z. Elektrochem. 42 (1936) 504. ²⁾ M. v. ARDENNE, Physik. Z. 42 (1941) 72.

So zeigen die meisten uns bisher bekanntgewordenen elektronenoptischen Bilder von Rußen¹⁾ nicht die Primärkristalle²⁾, wenn sie auch sonst manche interessante Aufklärung bieten. Vielleicht sind bei einigen der Ruße, die kürzlich SCHOON und KOCH³⁾ untersuchten — soweit sie einzeln sichtbare Teilchen unter 500 Å zeigen —, Primärkristalle zu erkennen, doch fehlt uns die Kenntnis der Namen oder der Herstellungsart der Ruße, so daß von einer kritischen Beurteilung abgesehen werden muß. In den Fällen, in denen es sich um normale Ölrüße, Flammenrüße oder Gasrüße handelt, liegen die Ausmaße der Kristalle in der Größenordnung von 20 Å. Hier kann das Elektronenmikroskop die Primärkristalle nicht deutlich zeigen, weil Teilchen dieser Kleinheit nur dann genügend kontrastreich abgebildet werden, wenn sie eine sehr hohe Dichte (Schwermetalle) aufweisen. Bei der geringen Dichte von Ruß ergeben erst Teilchenabmessungen oberhalb 50 Å (siehe oben) auf den üblichen Folienpräparaten einen ausreichenden Kontrast. Wir sehen, daß beim Ruß (genau so wie z. B. auch bei der elektronenmikroskopischen Abbildung von Eiweißmolekülen⁴⁾) die Teilchenerkennbarkeit nicht erst durch das Auflösungsvermögen, sondern schon durch die Kontrastverhältnisse begrenzt ist.

Aus diesem Grunde wurde auch hier von einer Untersuchung von Aktivkohlen abgesehen, die durchweg zu kleine Kristalle besitzen. Dagegen schienen zwei Ruße besonderer Art geeignet, und zwar einmal ein durch explosive Zersetzung von Acetylen gewonnener Ruß, wie er z. B. unter dem Namen Philburgin in den Handel kommt, und ein aus Kohlenoxyd an feinverteiltem Eisen bei 700° abgeschiedener Kohlenoxydruß. Die Kohlenoxydrüße sind seinerzeit von U. HOFMANN⁵⁾ untersucht worden; die röntgenographische Bestimmung der Kristallgröße der Kohlenoxydrüße und des Acetylenrußes Philburgin ist bei U. HOFMANN und D. WILM⁶⁾ beschrieben worden.

Durch elektronenmikroskopische Untersuchung dieser Ruße hofften wir auch, neues Material zu gewinnen für die Eichung der

¹⁾ M. v. ARDENNE, Naturwiss. 28 (1940) 113. M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Kautschuk 1940, Heft 5. M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Angew. Ch. 53 (1940) 103. ²⁾ K. BIASTOCH und U. HOFMANN, Angew. Ch. 53 (1940) 327.

R. BRILL, Z. Elektrochem. 46 (1940) 500. ³⁾ TH. SCHOON und H. W. KOCH, Kautschuk 17 (1941) 1. ⁴⁾ M. v. ARDENNE, Z. physik. Chem. (A) 187 (1940) 1.

⁵⁾ U. HOFMANN, Ber. dtsch. chem. Ges. 61 (1928) 1180, 2183. ⁶⁾ U. HOFMANN und D. WILM, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 401 und Z. Elektrochem. 42 (1936) 504.

Teilchengrößenbestimmung mit Röntgenstrahlen. Bisher liegen hier nur wenige Untersuchungen von D. BEISCHER¹⁾ und von ARDENNE²⁾ an Metall- und Metalloxydrauchen vor, die in dem Fall eines aus $Fe(CO)_5$ thermisch hergestellten Eisenaerosols eine ganz gute Übereinstimmung gaben (röntgenographisch 70 Å, elektronenmikroskopisch 100 · 200 Å).

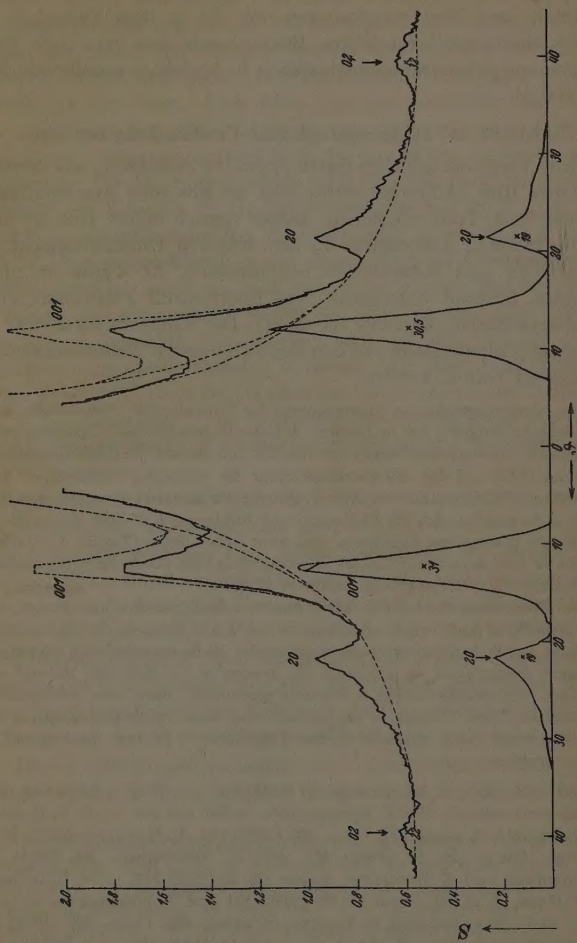
Chemische und röntgenographische Untersuchung der Ruße.

Zum Vergleich mit dem durch explosive Zersetzung aus Acetylen erhaltenen Ruß Philburgin wurde noch ein aus einer Acetylenflamme abgeschiedener Ruß untersucht. Dieser typisch dichte Ruß ist unter der Bezeichnung Acetylenruß in den früheren Untersuchungen von U. HOFMANN und Mitarbeitern beschrieben³⁾. Er wurde im nicht-verkokten Zustand untersucht. Der Acetylenruß Philburgin wurde im handelsüblichen Zustand verwendet. Der Kohlenoxydrauß war mit verdünnter Salpetersäure von den eingeschlossenen Eisenverbindungen größtenteils befreit worden.

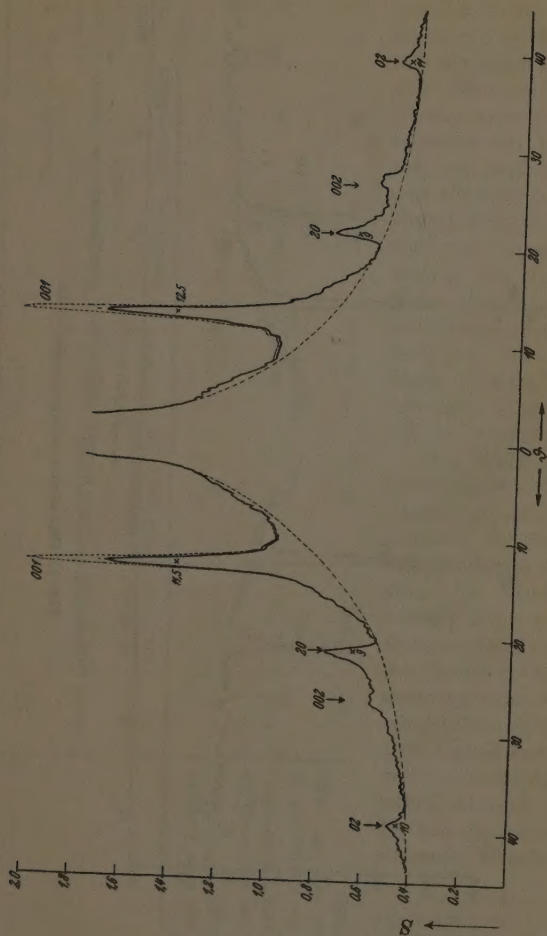
Die röntgenographische Untersuchung der Kristallgröße dieser Ruße wurde unter Berücksichtigung der in neueren Arbeiten⁴⁾ gewonnenen Erfahrung erneut durchgeführt. Insbesondere wurde der Einfluß von Resten der (*hkl*)-Interferenzen (201) und (022) auf den Schwärzungsverlauf der wichtigen Interferenzen (200) und (020) sorgfältigst ermittelt. Abb. 1 gibt die Photometerkurven der drei Ruße wieder. — So ergaben sich für Philburgin und Kohlenoxydrauß 700° Werte, die von den früher⁵⁾ mitgeteilten abweichen, und zwar höher liegen (Tabelle 1, Spalte 3). Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei Kristallgrößen über 100 Å die röntgenographische Bestimmung nicht mehr sehr genaue Werte gibt.

Die Ermittlung der bei der Adsorption von Methylenblau und Phenol wirksamen Oberfläche ist früher beschrieben worden⁶⁾. Die Methode der Methylenblau-adsorption wurde dem Adsorptionsvermögen der Ruße entsprechend umgestaltet, um bessere Genauigkeit zu erreichen. Es wurden je 1 g Ruß mit 100 cm³ einer 0,15% igen Methylenblaulösung 6 Stunden geschüttelt, nach dem Absitzenlassen eine möglichst klare Flüssigkeit abpipettiert und diese durch Zentrifugieren vollständig gereinigt. Zum colorimetrischen Vergleich wurde diese Lösung auf das 20fache verdünnt.

¹⁾ D. BEISCHER, Z. Elektrochem. 44 (1938) 375. ²⁾ M. v. ARDENNE, Elektronenübermikroskopie. Berlin: Springer 1940. S. 307 und 328. ³⁾ U. HOFMANN und W. LEMCKE, Z. anorg. allg. Chem. 208 (1932) 194. U. HOFMANN und D. WILM, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 401 und Z. Elektrochem. 42 (1936) 504. ⁴⁾ K. BIASTOCH und U. HOFMANN, Angew. Ch. 53 (1940) 327. ⁵⁾ U. HOFMANN und D. WILM, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 401 und Z. Elektrochem. 42 (1936) 504. ⁶⁾ U. HOFMANN und W. LEMCKE, Z. anorg. allg. Chem. 208 (1932) 194. U. HOFMANN und D. WILM, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 401 und Z. Elektrochem. 42 (1936) 504.

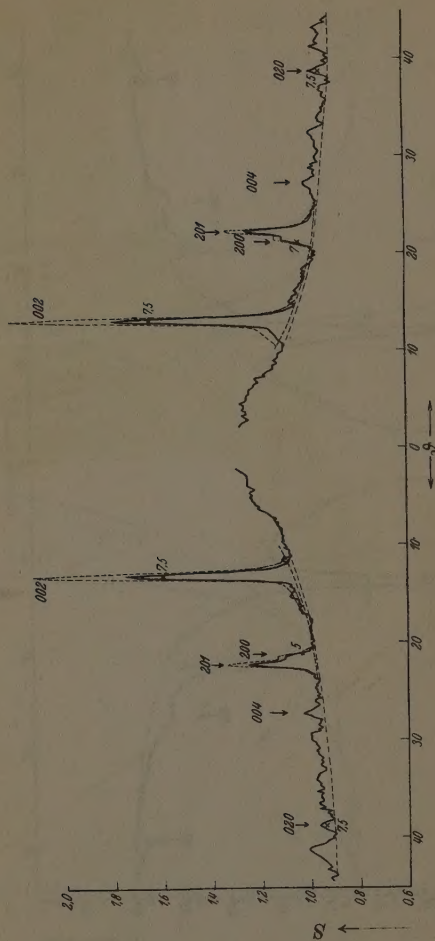


a) Ruß aus einer Acetylenflamme. $\varnothing 0.57$ mm.



b) Ruß aus explosiver Zersetzung von Acetylen. \varnothing 0.52 mm.

Abb. 1. Photometerkurven der drei Ruße.



c) Ruß aus Fe an Eisen bei 700° abgeschieden. \varnothing 0.52 mm.

Abb. 1. Photometerkurven der drei Ruße.

Tabelle 1. Chemische, röntgenographische und elektronenmikroskopische Untersuchung der Ruße.

1	2	3	4	5	6
	Asche	Kristallgröße in Å röntgenographisch bestimmt	Kristallgröße in Å elektronen- mikroskopisch bestimmt	Oberfläche in m ² /g berechnet aus der Kristall- größe gemessen aus der Adsorption von Methylen- blau bzw. Phenol	
	o/100	Höhe aus (001) (002)	Durchmesser aus (200) bzw. (020)	Basisfläche	Prismenfläche
Ruß aus einer Acetylen- flamme	0.02	14	25	630	700
Ruß aus explosiver Zer- setzung von Acetylen .	0.00	60	200	150	90
Ruß aus Kohlenoxyd an Eisen bei 700° abge- schieden	4.5	400	400	20	45
					15

Vergleicht man in Tabelle 1, Spalte 5 und 6, die aus der Kristallgröße berechnete Kristalloberfläche mit der durch Adsorption von Methylenblau und Phenol experimentell gemessenen, so fällt sofort auf, daß beide Werte bei dem Kohlenoxydruß recht ähnlich sind, auch bei dem Ruß aus explosiver Zersetzung des C_2H_2 noch nicht allzu weit auseinander liegen, daß bei dem Ruß aus der Acetylenflamme aber die gemessene Oberfläche außerordentlich viel kleiner ist.

Zur Erklärung dieser Unterschiede hatte U. HOFMANN¹⁾ seinerzeit angenommen, daß die Einzelkristalle der Kohlenstoffarten in dichter oder lockerer Form zu Sekundäraggregaten, wie z. B. zu den Flocken des Rußes, zusammengelagert sind. Der aus der Flamme abgeschiedene Acetylenruß ist demnach ein beträchtlich dichter Kohlenstoff, in dessen Flocken die weitaus überwiegende Oberfläche der

¹⁾ U. HOFMANN, Z. angew. Ch. 44 (1931) 841. U. HOFMANN und W. LEMCKE, Z. anorg. allg. Chem. 208 (1932) 194.

im Innern liegenden Kristalle für die Adsorption unzugänglich ist, während die Flocken des Philburgins und insbesondere des Kohlenoxydrußes so locker aus den Einzelkristallen zusammengesetzt sind, daß das Adsorptionsmittel leicht zwischen den einzelnen Kristallen in das Innere der Flocke eindringen kann.

Elektronenmikroskopische Untersuchung der Ruße.

Zur Untersuchung diene das Universal-Elektronenmikroskop, dessen an anderer Stelle¹⁾ ausführlich beschriebene Eigenschaften hier als bekannt vorausgesetzt werden können.

Zur geeigneten Präparierung wurden die Ruße in Xylol suspendiert und dann mit dem Objektträgervibrator²⁾ von M. v. ARDENNE in der Suspension feinst aufgeteilt. Ein Tröpfchen der Suspension wurde auf einer Kollodiumfolie als Objektträger aufgetragen und unter Vibration aufgetrocknet.

Vergleichsversuche zeigten, daß erst durch die Anwendung des Objektträgervibrators eine äußerst feine Substanzverteilung auf der Folie erreicht und die systematische Herstellung hochdisperser Mikropräparate gesichert wurde.

Abb. 2 gibt das Bild des aus der Flamme abgeschiedenen Acetylenrußes. Es zeigt ineinander verwachsene Schnüre von kugelförmigen Aggregaten von 500 bis meistens 1000 Å Durchmesser. Wie die röntgenographische Untersuchung beweist, enthalten diese Aggregate noch Tausende von Einzelkristallen, die selbst nur etwa 20 Å groß sind. Trotz der intensiven Dispergierung werden die Aggregate im allgemeinen nicht aufgeteilt. Nur vereinzelt finden sich daneben auf der Folie verstreut feinere Aufteilungen. Wir haben hier einen Ruß mit typisch dicht gebauten Sekundäraggregaten vor uns.

Das Bild entspricht vollkommen dem früher von ARDENNE und BEISCHER gezeigten Bild eines inaktiven Ölrußes³⁾.

Ganz anders erscheint das Bild des durch explosive Zersetzung aus Acetylen erhaltenen Rußes in Abb. 3. Hier ist die ganze Flocke durchsichtig und locker zusammengefügt aus einzelnen kleinen Teilchen von 200 bis gelegentlich 300 Å Durchmesser. Die röntgenographische Bestimmung gibt für den Durchmesser der Kristalle den Wert von 200 Å. Es ist danach nicht zu zweifeln,

¹⁾ M. v. ARDENNE, Z. Physik 115 (1940) 339.
Z. 98 (1940) 158 und Angew. Ch. 54 (1941) 144.

²⁾ M. v. ARDENNE, Kolloid-
³⁾ M. v. ARDENNE und

D. BEISCHER, Kautschuk 1940, Heft 5.

daß die hier sichtbaren kleinen Teilchen die Kristalle des Rußes sind. Der Vergleich der Abb. 2 und 3 beweist schlagend die früher aus der röntgenographischen und chemischen Untersuchung abgeleitete Annahme der dichten bzw. lockeren Struktur der beiden Acetylenruße. Er zeigt, wie weit es schon gelang, durch jene indirekten Methoden in das Wesen der Struktur der Kohlenstoffaggregate einzudringen.

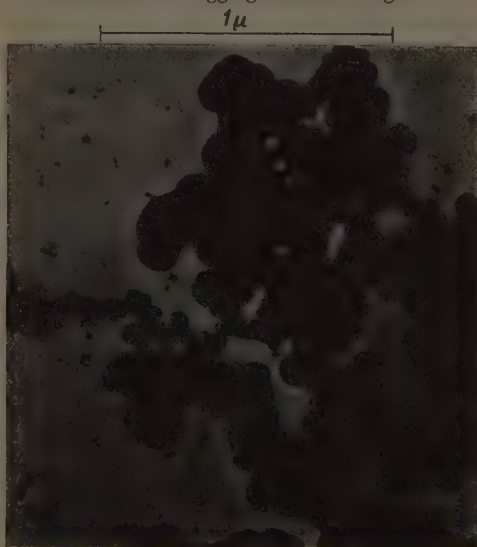


Abb. 2. Dichter Ruß aus einer Acetylenflamme. Vergr. 50 000fach.

Außer den in Abb. 3 gezeigten lockeren Flocken ließ der Ruß Philburgin noch vereinzelt dichte Flocken erkennen, die dem Ruß aus der Acetylenflamme ähnlich waren und nicht besonders abgebildet sind. Es ist möglich, daß es sich dabei um durch die Dispergierung nicht genügend aufgeteilte Flocken handelt. Es ist aber auch sehr wohl möglich, daß der Ruß Philburgin nicht homogen ist, sondern ölrußartige Bestandteile enthält. Diese Inhomogenität kann durch die Darstellung bedingt sein, da ja während der Explosion des Acetylens die Entstehungsbedingungen verschiedenartig ausfallen

können. Da Philburgin ein technisches Produkt ist, ist es aber auch möglich, daß der Ruß durch Beimischung billigerer Sorten von dichtem Ruß verschnitten ist.

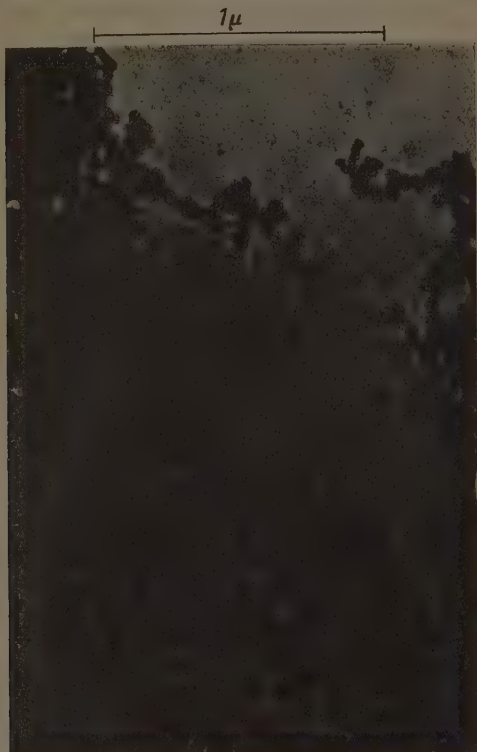


Abb. 3. Lockerer Ruß aus explosiver Zersetzung von Acetylen.
Vergr. 50 000fach.

Abb. 4 zeigt das Bild des aus CO an Eisen bei 700° abgeschiedenen Rußes. Hier gelang es trotz der Dispergierung nicht, die Flocke so durchsichtig aufzuteilen wie bei Philburgin. Die lockere Struktur ist aber am Rande deutlich sichtbar, wieder in bester Über-

einstimmung mit der oben gebrachten Annahme. Die Einzelteilchen sind schwerer zu erkennen als bei Philburgin und scheinen in der Größe uneinheitlicher zu sein. Ihre Ausmaße ergeben sich zu 100 bis 500 Å. Da die röntgenographische Kristallgrößenbestimmung 400 Å ergibt, muß es sich um die Kristalle des Rußes handeln.



Abb. 4. Lockerer Ruß aus Kohlenoxyd an Eisen bei 700° abgeschieden.
Vergr. 50000fach.

Neben der Flocke sind zahlreiche kleine besonders intensiv schwarze Pünktchen auf der Folie zu sehen. Der Kohlenoxydruß enthält 4·5% Asche, die von der Darstellung herrühren und aus Eisen oder Eisenverbindungen bestehen. Es ist möglich, daß diese schwereren Teilchen durch die Dispergierung aus der Flocke herausgeschleudert worden sind und nun die über die Folie verteilten schwarzen Punkte liefern.

Auffällig war, daß der Kohlenoxydruß unter dem Elektronenmikroskop sich im Laufe der Zeit zu undurchsichtigen Flocken aggregierte.

Vergleich der röntgenographischen Kristallgrößenbestimmung mit dem elektronenmikroskopischen Bild. (Tabelle 1, Spalte 3 und 4.)

Leider läßt der Ruß Philburgin infolge der Beimischung von dichtem und vielleicht feinstkristallinem Ruß sich nur bedingt zum Vergleich heranziehen. Die röntgenographisch bestimmte Kristallgröße liegt trotzdem recht nahe der Größe der meisten in Abb. 2 sichtbaren Kristalle der lockeren Flocken.

Bei dem Bild des Kohlenoxydrußes ist wieder die Flocke nicht so durchsichtig, so daß die Einzelkristalle nicht so gut sichtbar werden. Berücksichtigt man, daß für die Röntgenbestimmung der Einfluß der größeren Kristalle wegen ihrer größeren Masse überwiegt, so ist aber die Übereinstimmung beider Methoden wieder befriedigend.

Jedenfalls steigt auch durch diesen Vergleich das Vertrauen in die röntgenographische Kristallgrößenbestimmung.

Bei der Ausführung der röntgenographischen Untersuchung wurden wir durch Frau E. CLAUSSEN unterstützt, bei den elektronenmikroskopischen Aufnahmen durch Herrn Dipl.-Ing. SCHIRMER. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat die vorstehende Mitteilung durch eine Forschungsbeihilfe für Bau und Betrieb des Universal-Elektronenmikroskopes und durch Lieferung von Röntgengeräten wirksam gefördert.

Mitteilung aus dem Laboratorium v. ARDENNE, Berlin-Lichterfelde-Ost
und dem Chemischen Institut der Universität Rostock.

Eine gleichzeitige röntgenographische und elektronenmikroskopische Verfolgung der thermischen Umwandlungsreihe $\gamma\text{-FeOOH}-\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3-\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ¹⁾.

Von

R. Fricke, Th. Schoon und W. Schröder.

(Mit 6 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 6. 41.)

1. Durch Erhitzen auf verschieden hohe Temperaturen wurden aus $\gamma\text{-FeOOH}$ Präparate von $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ hergestellt. Die Präparatenreihe wurde röntgenographisch auf mittlere Primärteilchengröße und Primärteilchenform und außerdem mit dem Elektronenmikroskop untersucht.

2. Die Kohärenzbereiche des $\gamma\text{-FeOOH}$ bestanden aus kleinen Prismen, die aber dünner und kürzer waren als die elektronenmikroskopisch sichtbar gemachten Kriställchen. Entsprechend ergab sich für alle anderen Präparate, daß die Elektronenmikrodiagramme Sekundärteilchen wiedergaben. Dabei lagen alle Dimensionen, auch die der Sekundärteilchen, unter der sonst für Mosaikblöckchen angenommenen Größenordnung von wenigen 1000 bis ~ 100000 Å.

3. Die Nadelform und Nadelgröße der Sekundäraggregate blieb beim Übergang des rhombischen $\gamma\text{-FeOOH}$ in das kubische $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 250° und 400° und auch noch beim Übergang des letzteren in das hexagonale $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 500° weitgehend erhalten, während die mittlere Primärteilchengröße, nach anfänglichem Wachsen beim Erhitzen des $\gamma\text{-FeOOH}$, beim Übergang zum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ stark absank, um beim Übergang zum $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ unter Ausbildung plättchenförmiger Kristalle wieder anzusteigen. Diese Befunde werden durch frühere Untersuchungen nach der Emaniermethode OTTO HAHNS gestützt.

Erst nach dem Erhitzen auf 750° waren auf dem Elektronenmikrodiagramm die Nadeln verschwunden und durch klumpige Sekundäraggregate ersetzt.

Die Verfolgung von Umwandlungen feinteiliger fester Stoffe an Hand röntgenographischer Bestimmungen der Primärteilchengröße und Primärteilchenform hat an sich schon großes Interesse, weil sie Einblicke in die Umwandlungsvorgänge liefert. Wesentlich vergrößert wird dieses Interesse dann, wenn es möglich ist, neben der röntgenographischen Untersuchung auch noch das moderne Forschungsmittel

¹⁾ 49. Mitteilung von R. FRICKE und Mitarbeitern über aktive Stoffe. 48. Mitteilung: R. FRICKE, K. WALTER und W. LOHRER, Über die Beeinflussung des Gleichgewichtes $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ mit $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ durch den physikalischen Zustand der festen Reaktionsteilnehmer, Z. Elektrochem. 47 (1941) 487.

der Elektronenmikroskopie¹⁾ anzusetzen, weil dann prinzipiell neue Erkenntnisse²⁾, insbesondere beim Vergleich der Ergebnisse beider Untersuchungsmethoden³⁾ erwartet werden können. Die Untersuchungsreihe wurde als Gemeinschaftsarbeit des KWI für physikalische Chemie in Berlin-Dahlem (P. A. THIESSEN) und des Laboratoriums für anorganische Chemie der T. H. Stuttgart (R. FRICKE) an einer Präparatenreihe durchgeführt, welche von W. SCHRÖDER vorher auch schon nach der Emaniermethode OTTO HAHNS durchuntersucht worden war⁴⁾. SCHOON (Berlin-Dahlem) führte die elektronenmikroskopische, FRICKE und SCHRÖDER (Stuttgart) die röntgenographische Untersuchung durch.

Die Präparate.

Das betreffende γ - $FeOOH$ war nach der Urotropinmethode⁵⁾ hergestellt. Nach dem Auswaschen wurde es 4 Tage bei 60° getrocknet. Es hatte einen Glühverlust von 14.16% gegen 10.14% der Theorie.

Dieses Präparat wurde mit einer Temperatursteigerung von 5° pro Minute in verschiedenen Portionen unter strömender trockener Luft (10 l/Minute) jeweils von Zimmertemperatur aus auf 150°, 250°,

Tabelle 1.

Maximale Erhitzungstemperatur	60°	150°	250°	400°	500°	750°
Glühverlust (Wassergehalt)	14.16 %	10.70 %	4.93 %	1.26 %	1.03 %	0.0 %
Qualitativer Röntgenbefund	γ - $FeOOH$	γ - $FeOOH$	γ - $FeOOH$ + γ - Fe_2O_3 , sehr schwache Interferenzen	γ - Fe_2O_3 , schwache Interferenzen	α - Fe_2O_3 , Interferenzen bei höheren Ablenkungswinkeln noch unsichtbar	α - Fe_2O_3 , vollständiges Diagramm

¹⁾ B. v. BORRIES und E. RUSKA, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **19** (1940) 237. M. v. ARDENNE, Elektronenmikroskopie, J. Springer, Berlin 1940. Jahrbuch der AEG-Forschung **7** (1940) 1; „10 Jahre Elektronenmikroskopie.“ J. Springer, Berlin 1941. ²⁾ Loc. cit. sowie D. BEISCHER, Z. Elektrochem. **44** (1938) 375. M. v. ARDENNE und D. BEISCHER, Z. Elektrochem. **46** (1940) 270. ³⁾ D. BEISCHER, loc. cit. R. BRILL, Z. Elektrochem. **46** (1940) 500. ⁴⁾ W. SCHRÖDER, Z. Elektrochem. **46** (1940) 680. ⁵⁾ O. GLEMSER, 24. Mitteilung über aktive Stoffe von R. FRICKE und Mitarbeitern, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938) 158.

400°, 500° und 750° erhitzt. Die zu den einzelnen Präparaten gehörigen Glühverluste (bestimmt bei 900°) und die mit FeK_{α} -strahlung erhobenen qualitativen Röntgenbefunde sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die röntgenographische Bestimmung der mittleren Kristalldimensionen.

Für die röntgenographische Teilchengrößenbestimmung wurden alle Präparate zunächst durch ein Sieb von 0.042 mm Maschenweite gegeben und mit ebenso gesiebttem trockenem Korkmehl im Gewichtsverhältnis 2:5 (2 Präparat: 5 Korkmehl) gleichmäßig verdünnt, um die Absorption der Röntgenstrahlung im Präparat stark zu verkleinern¹⁾. Die Präparat-Korkmehlmischungen wurden in Kapillaren aus Acetylcellulose eingefüllt, welche einen Innendurchmesser von 0.6 mm besaßen²⁾. Das Einfüllen geschah so, daß pro Längeneinheit dieselbe Substanzmenge in den Kapillaren vorhanden war.

Die Aufnahmen wurden mit Mn -gfilterter FeK -strahlung in schon mehrfach geschilderter Weise auch bezüglich der Interferenzintensitäten vergleichbar hergestellt³⁾, und zwar mit divergentem Röntgenlicht (Entfernung der Lochblende vom Präparat gleich der des Präparates vom Film).

Die photometrisch ermittelten Halbwertsbreiten wurden zunächst wegen der zusätzlichen Verbreiterung durch das Zusammenwirken der α_1 - und α_2 -Wellenlänge korrigiert nach der von R. BRILL⁴⁾ gegebenen Gleichung:

$$b = \frac{B}{2} \left(1 + \sqrt{1 + \frac{4\delta}{3B}} \right); \quad (1)$$

worin b die korrigierte, B die direkt gemessene Halbwertsbreite und δ der Abstand der Interferenzmaxima für K_{α_1} und K_{α_2} bei dem betreffenden Glanzwinkel ist.

Aus den korrigierten Halbwertsbreiten wurde die den Teilchengrößen umgekehrt proportionale v. LAUESche Maßzahl⁵⁾ η berechnet nach der für sehr wenig absorbierende Stäbchen geltenden Beziehung⁴⁾:

$$\eta = \frac{1}{3.6\pi} \left[\frac{b}{R} \cos \vartheta - \frac{R}{b} \left(\frac{\pi r}{R} \right)^2 \cos^3 \vartheta \right]; \quad (2)$$

¹⁾ R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 2. Aufl. S. 160ff. R. FRICKE, E. GWINNER und CH. FEICHTNER, Ber. dtsh. chem. Ges. 71 (1938) 1744.

²⁾ Bezüglich Herstellung, Handhabung und Eigenschaften dieser Kapillaren vgl. R. FRICKE, O. LOHRMANN und W. SCHRÖDER, Z. Elektrochem. 47 (1941) 374.

³⁾ R. FRICKE, R. SCHNABEL und K. BECK, Z. Elektrochem. 42 (1936) 881. R. FRICKE, Z. Elektrochem. 46 (1940) 491, 641. ⁴⁾ R. BRILL, Z. Kristallogr. 68 (1928) 387.

⁵⁾ M. v. LAUE, Z. Kristallogr. 64 (1926) 115.

worin b die korrigierte Halbwertsbreite, R der Radius der Kamera, r der Radius des Präparatenstäbchens und ϑ der betreffende BRAGG'sche Glanzwinkel.

Die drei zu untersuchenden Kristallarten des $\gamma\text{-FeOOH}$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ gehören in derselben Reihenfolge dem rhombischen, kubischen und hexagonalen System an. Für diese drei Systeme lassen sich folgende Beziehungen zwischen η und den Kristallitdimensionen in den Achsenrichtungen aufstellen:

Für das rhombische System:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\left(\frac{h}{m_1 a}\right)^2 + \left(\frac{k}{m_2 b}\right)^2 + \left(\frac{l}{m_3 c}\right)^2}{\left(\frac{h}{a}\right)^2 + \left(\frac{k}{b}\right)^2 + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \quad (3)$$

Hierin sind die hkl die betreffenden MILLER'schen Indices, a , b und c die Identitätsperioden in Richtung der a -, b - und c -Achse und m_1 , m_2 und m_3 die Zahlen, welche angeben, wie viele Identitätsperioden im Mittel längs einer Kristallrichtung aufeinander folgen, die der a -, b - bzw. c -Achse parallel ist. λ ist die verwandte Wellenlänge.

Für das kubische Gitter:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi a m}; \quad (4)$$

worin a die Gitterkonstante des kubischen Systems.

Für das hexagonale System bei Verwendung von BRAVAIS-Achsen:

$$\eta = \frac{\lambda}{4\pi} \sqrt{\frac{\left(\frac{4}{3m_1 a^2}\right)^2 \left[(h+k)^2 + \frac{1}{4}(h^2+k^2)\right] + \left(\frac{l}{m_3 c}\right)^2}{\frac{4}{3a^2}(h^2+k^2+hk) + \left(\frac{l}{c}\right)^2}}. \quad (5)$$

Hierin sind a und c die beiden Gitterkonstanten des hexagonalen Systems. Im übrigen ist die Bedeutung der Symbole dieselbe wie oben.

Die Gitterkonstanten für die einzelnen Kristallarten sind folgende:

$$\gamma\text{-FeOOH}^1): a = 3.87 \text{ \AA}; \quad b = 12.51 \text{ \AA}; \quad c = 3.06 \text{ \AA};$$

$$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3^2): a = 8.322 \text{ \AA};$$

$$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3^3): a = 5.035 \text{ \AA}; \quad c = 13.726 \text{ \AA}.$$

¹⁾ J. BÖHM, Z. Kristallogr. 68 (1928) 567. F. J. EWING, J. chem. Physics 3 (1935) 420. ²⁾ G. HÄGG, Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 95. ³⁾ W. P. DAVEY, Physic. Rev. 21 (1923) 716. J. BÖHM und F. GANTER, Z. Kristallogr. 69 (1928) 17.

Die für die Kristalldimensionen erhaltenen Resultate finden sich in den Tabellen 2 bis 4.

Tabelle 2. $\gamma\text{-FeOOH}$.

Für die Auswertung verwandte Interferenzen: 120; 101; 200; 002.

Maximale Erhitzungs- temperatur	$m_1 a$	$m_2 b$	$m_3 c$
60°	116 Å	47 Å	72 Å
150°	340 Å	54 Å	125 Å

Tabelle 3. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Für die Auswertung verwandte Interferenzen: 311 und 440.

Maximale Erhitzungs- temperatur	$m \cdot a$
250°	Interferenzen für Auswertung zu schwach
400°	47 Å

Tabelle 4. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Für die Auswertung verwandte Interferenzen: 110; 030; 220; 124; 119; 134; 226; 12,10.

Maximale Erhitzungs- temperatur	$m_1 a$	$m_2 c$
500°	283 Å	66 Å
750°	271 Å	174 Å

Man erkennt aus Tabelle 2, daß die Kriställchen des ursprünglichen $\gamma\text{-FeOOH}$ (60°) in einer Richtung ($m_1 a$) etwas gestreckt waren, also Prismenform besaßen. Nach dem Erhitzen auf 150° und der damit verbundenen Trocknung nahe an den theoretischen Wassergehalt heran (Tabelle 1) sind die Kriställchen gewachsen, und zwar am stärksten in der Länge ($m_1 a$).

Beim Übergang zum $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Tabelle 3) treten in Übereinstimmung mit früheren Erfahrungen¹⁾ sehr kleine Primärteilchen auf, welche auffallenderweise fast ebenso dick sind wie die kleinste Dimension ($m_2 b$) der $\gamma\text{-FeOOH}$ -Kriställchen.

¹⁾ R. FRICKE und W. ZERREWECK, Z. Elektrochem. 43 (1937) 52.

Nach dem Übergang zum $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ergeben sich, wieder in Übereinstimmung mit früheren Befunden¹⁾, Kristalldimensionen, welche als auf der c -Achse senkrecht stehende Kristallplättchen zu verstehen sind. Die Dicke der Plättchen nimmt bei Steigerung der Erhitzungstemperatur von 500 auf 750° zu.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung und ihr Vergleich mit den röntgenographischen Resultaten.

Die mit den Präparaten im SIEMENSschen Übermikroskop nach Aufstäuben auf feinste Nitrocellulosemembranen erhaltenen elektronenmikroskopischen Aufnahmen werden in der Reihenfolge steigen-

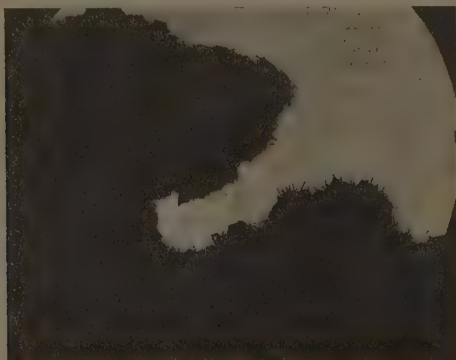


Abb. 1.

der Erhitzungstemperatur illustriert durch Abb. 1 bis 6. Die Vergrößerung (Auflösung) war 1:16800 linear.

Man erkennt aus Abb. 1, daß das rhombische $\gamma\text{-FeOOH}$ in Übereinstimmung mit dem Röntgenbefund (Tabelle 2) in Nadelchen kristallisiert vorlag. Die Länge der elektronenmikroskopisch sichtbar gemachten Nadelchen liegt aber mit 1000 bis 2000 Å erheblich über der röntgenographisch erhaltenen größten mittleren Dimension, nämlich der in Richtung der a -Achse ($m_1a = 116$ Å). Auch die Dicke

¹⁾ R. FRICKE und P. ACKERMANN, Z. Elektrochem. **40** (1934) 630. R. FRICKE und L. KLENK, Z. Elektrochem. **41** (1935) 617; siehe auch J. BÖHM und F. GANTER, Z. Kristallogr. **69** (1928) 17.

der Nadeln des Elektronenmikrophotogrammes scheint mit rund 100 \AA über den betreffenden röntgenographisch ermittelten Massen ($m_2b = 47 \text{ \AA}$ und $m_3c = 72 \text{ \AA}$) zu liegen.

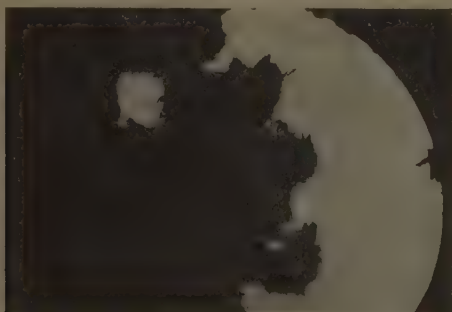


Abb. 2.

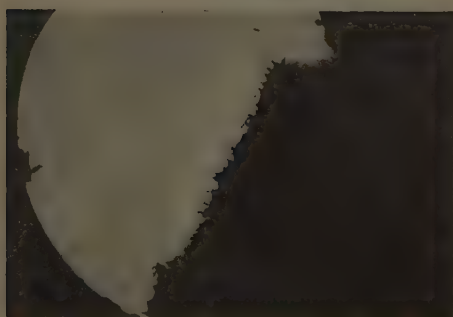


Abb. 3.

Vor allem aus der Längendifferenz der nach den beiden Bestimmungsmethoden erfaßten Nadeln ergibt sich, daß die mit dem Elektronenmikroskop erfaßten Bereiche aus bezüglich der Röntgenstrahlung miteinander nicht kohärenten Anteilen (stärker verwackelten „Gitterblöcken“) zusammengesetzt sind, daß man also mit dem Elektronenmikroskop hier Sekundärteilchen erfaßt¹⁾.

¹⁾ R. BRILL, Z. Elektrochem. **46** (1940) 500.

Dieser Befund ist deshalb sehr bemerkenswert, weil „Mosaikblöckchen“ nach der bisherigen Auffassung in der Größenordnung von wenigen 1000 bis $\sim 100\,000\text{ \AA}$ liegen¹⁾, als Unterteilungen also

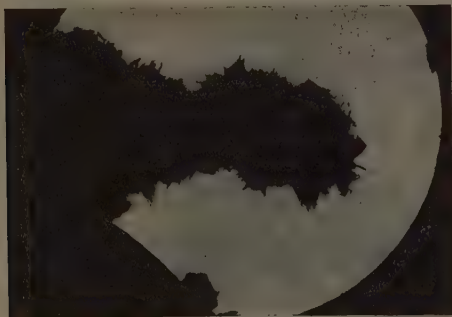


Abb. 4.

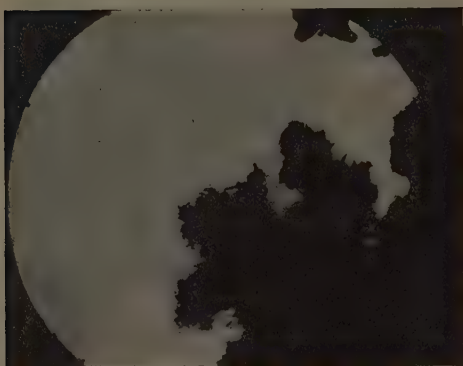


Abb. 5.

nur bei entsprechend größeren Kristallen erwartet werden. Die Erklärung für unseren Befund liegt vielleicht in der Entstehungs-

¹⁾ H. OTT in WIEN-HARMS, Handbuch der Experimentalphysik VII, 2, S.101ff.
R. BRILL und M. RENNINGER, Ergebnisse d. techn. Röntgenkunde 6 (1938) 141.

geschichte des Ausgangspräparates (vgl. die Darstellungsmethode, bei der das Präparat nicht frei aus Lösung kristallisiert).

Gleichsinnige Unterschiede zwischen den elektronenmikroskopisch und röntgenographisch ermittelten Dimensionen (Tabelle 2 bis 4) ergaben sich weiterhin auch für alle Temperprodukte:

Nach dem Erhitzen auf 150° (Abb. 2) waren die elektronenmikroskopisch sichtbaren Nadeln in der Länge wenig verändert. Doch schienen sie etwas verdickt (100 bis 200 Å).

Sehr interessant ist nun, daß nicht nur während des und nach dem Übergang in das kubische $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 250° und 400° (Abb. 3

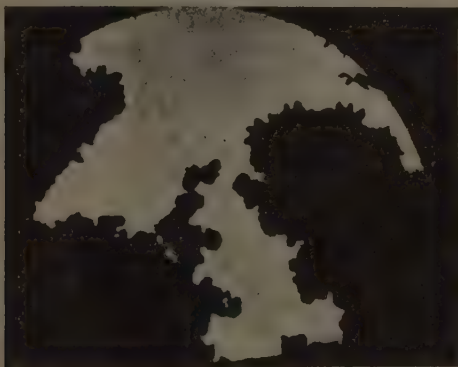


Abb. 6.

und 4), sondern sogar nach dem weiteren Übergang in das hexagonale $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bei 500° (Abb. 5) die Nadelform und Nadelgröße der Sekundärteilchen erhalten bleibt, daß also eine zweimalige gründliche, mit einem starken Abfall und Wiederanstieg der Primärteilchengröße verbundene (Tabellen 1 bis 3) Strukturänderung die äußere Erscheinungsform der Sekundärstruktur kaum beeinflußt. Das „Erinnerungsvermögen der festen Materie“ im Sinne G. F. HÜTTIGS¹⁾ offenbart sich also hier in der Gestalt der Formbeständigkeit der Sekundärstruktur.

Hierzu sei noch folgendes besonders hervorgehoben: Die Untersuchung der Präparatenreihe nach der Emaniermethode OTTO HAHNS

¹⁾ G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. 231 (1937) 104 und viele andere Veröffentlichungen von G. F. HÜTTIG und Mitarbeitern.

hatte unter anderem ergeben, daß nach der Zersetzung des $\gamma\text{-FeOOH}$ zu $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ und Wasser eine starke Zunahme des Emaniervermögens bei Zimmertemperatur vorlag¹⁾. Dies entspricht dem Röntgenbefund und erweist weiterhin, daß die elektronenmikroskopisch sichtbar gemachten Nadelchen des $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Abb. 3 und 4) lockere Sekundäraggregate waren.

Erst nach dem Erhitzen des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ auf 750° (Abb. 6) verschwinden die Nadeln und es entstehen klumpige Sekundäraggregate von zwischen etwa 500 bis 2000 Å Dicke, welche zum Teil deutlich kristalline Begrenzung haben. Bei 750° ist die halbe absolute Schmelztemperatur des $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, soweit sich aus der Literatur übersehen läßt²⁾, schon gut überschritten. Die beobachtete Formänderung der Sekundäraggregate ist demnach als Folge der in diesem Temperaturgebiet schon stark erhöhten Beweglichkeit der Gitterbausteine im Sinne G. TAMMANNs gut zu verstehen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung wertvoller Apparate.

1) W. SCHRÖDER, Z. Elektrochem. **46** (1940) 680, Fig. 4. 2) GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Eisen, Teil B, S. 78 u. 49.

Stuttgart, Laboratorium für Anorg. Chemie der Technischen Hochschule.

Berlin-Dahlem, Kaiser-Wilhelm-Institut für physikalische Chemie.

18. Mai 1941.

Über die Struktur der 2. CH -Oberschwingung und die Ermittlung integraler Extinktionsäquivalente flüssiger aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe im Ultrarotspektrum.

Von

R. Suhrmann und P. Klein¹⁾.

(Mit 16 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 41.)

1. Es wird eine Ultrarotapparatur verwendet, die wegen ihres beträchtlichen Auflösungsvermögens und ihrer Freiheit von Astigmatismus für quantitative Absorptionsmessungen an Flüssigkeiten besonders geeignet ist.

2. Zur Eichung der Apparatur werden die Absorptionskurven des reinen Wassers und des Wassers in einer 5·9 mol. KJ -Lösung von 0·9 bis 2·67 μ sowie die des Benzols von 1·06 bis 2·81 μ durchgemessen und hierbei eine neue Wasserbande bei 2·565 μ sowie zahlreiche neue Benzolbanden gefunden. Die Banden selbst sind beim Wasser zum Teil etwas, beim Benzol wesentlich schärfer als bei gleichartigen Messungen früherer Autoren.

3. An 53 aliphatischen, aromatischen und zusammengesetzten (fettaromatischen) Kohlenwasserstoffen wird das Spektralgebiet von 1·0 bis 1·6 μ in kleinen Schritten quantitativ durchgemessen und an der 2. CH -Oberschwingung sowie der CH -Bande bei 1·4 μ eine größere Zahl von Beziehungen zwischen der Konstitution der Moleküle und der Gestalt und Lage der Banden aufgestellt.

4. Beim Vorhandensein von CH_2 - und CH_3 -Gruppen sowie von negativen Substituenten, der Sauerstoffbrücke und der CO -Gruppe, welche die Frequenz der CH -Bindungen je nach ihrer Lage im Molekül beeinflussen, setzt sich die 2. CH -Oberschwingung aus mehreren gegeneinander verschobenen Teilbanden zusammen. Die Teilbanden bestimmen die Gestalt der Gesamtbande. Auch durch gegenseitige Beeinflussung der Moleküle können Teilbanden zustande kommen. Bei den aliphatischen Körpern erfolgt die Frequenzvergrößerung durch negative Substituenten in der Hauptsache bei den am selben C -Atom wie der Substituent sitzenden H -Atomen.

5. Die Beeinflussung der 2. CH -Oberschwingung der aromatischen Körper durch negative Substituenten und aliphatische Gruppen wird an Hand der Versuchsergebnisse besprochen. Je negativer der Substituent, um so stärker ist die Frequenzvergrößerung. Beim Vorhandensein aliphatischer und aromatischer CH -Bindungen erscheinen die zugehörigen Banden der 2. CH -Oberschwingung nebeneinander.

6. Durch Ermittlung der Fläche zwischen Frequenzabszisse und Absorptionsbande wird die integrale Extinktion der 2. CH -Oberschwingung und der Bande

¹⁾ D 85.

bei $1.4\ \mu$ bei den untersuchten Substanzen ermittelt; sie stellt ein Maß der Anregungswahrscheinlichkeit der betreffenden Bande dar.

Bei den rein aliphatischen und aromatischen Substanzen wird die integrale Extinktion pro CH -Bindung, das Extinktionsäquivalent E_{CH}^{al} bzw. E_{CH}^{ar} berechnet.

7. In den Grenzkohlenwasserstoffen, den Alkylhalogeniden (außer Äthyl-, Propyl- und Butyljodid), den Äthern sowie im Triäthylamin absorbieren die CH -Bindungen in der 2. CH -Oberschwingung in gleicher Stärke. Beim Cyclohexan und Dioxan merklich stärker. In den Cyaniden, Nitroverbindungen und Ketonen absorbiert die CH -Bindung viel schwächer, was auf eine Verminderung der Schwingungsfähigkeit der dem negativen Partner bzw. der CO -Gruppe direkt benachbarten CH -Bindungen zurückgeführt werden kann.

8. Die aromatische CH -Bindung absorbiert in der 2. CH -Oberschwingung wesentlich schwächer als die aliphatische und wird durch ein substituiertes Halogenatom kaum in ihrer Schwingungsfähigkeit beeinflusst. Bei mehreren Atomen sowie durch die CN - und NO_2 -Gruppe wird ihre Schwingungsfähigkeit stärker herabgesetzt.

Bei den zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen stimmen die aus den aliphatischen und aromatischen Extinktionsäquivalenten berechneten integralen Extinktionswerte bis auf wenige Promille mit den gemessenen Werten überein.

9. Erfährt das Molvolumen bei isomeren Molekülen oder durch aliphatische Ringbildung eine Verringerung, so wird die Intensität der 2. CH -Oberschwingung gesteigert, was auf eine Herabsetzung der gegenseitigen mechanischen Behinderung der Flüssigkeitsmoleküle bei kleinerem Molvolumen und daher geringerer thermischer Bewegung (Drehung) hindeutet.

10. Auf Grund der Versuchsergebnisse ist zu erwarten, daß man aus den erhaltenen Kurven für die 2. CH -Oberschwingung durch Differenzbildung die Absorptionsteilbanden der CH_2 - und CH_3 -Gruppe sowie beim Vorhandensein negativer Substituenten die der frequenzverschobenen CH -Bindungen getrennt ermitteln und auf diese Weise die wahre Frequenzverschiebung bestimmen kann.

1. Aufgabenstellung.

Ein besonders schwieriges Problem der Ultrarotspektroskopie ist die Frage nach der Intensität der Absorptionsbanden und ihrer Abhängigkeit von der Konstitution der absorbierenden Moleküle. Diese Frage wurde mit Erfolg zuerst von HENRI¹⁾ und BONINO²⁾ in Angriff genommen, die zu diesem Zwecke den molaren Extinktionskoeffizienten der bei etwa $3.4\ \mu$ gelegenen, der CH -Bindung zugeschriebenen Absorptionsbande bei verschiedenen homologen flüssigen Kohlenwasserstoffen ermittelten und verglichen. BONINO fand, daß der maximale Extinktionskoeffizient ϵ_2 eines Kohlenwasserstoffes

¹⁾ V. HENRI, Etudes de Photochemie. Paris 1919.
Gazz. chim. Ital. 54 (1924) 16.

²⁾ G. B. BONINO,

einer homologen Reihe durch den maximalen Extinktionskoeffizienten ϵ_1 eines anderen Körpers dieser Reihe mittels der Beziehung

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 + C \cdot \log n_2/n_1 \quad (1)$$

dargestellt werden kann, wobei n_2 und n_1 die Anzahl der CH-Bindungen im Molekül jedes der beiden Stoffe bedeuten. C ist eine für die Reihe eigentümliche Konstante. Die Abhängigkeit zwischen ϵ und n kann nach BONINO¹⁾ in gewissen Fällen auch noch durch andere Funktionen dargestellt werden.

Das Fehlen einer einfachen linearen Abhängigkeit zwischen ϵ und n in Gleichung (1) kann in folgender Weise erklärt werden. Bekanntlich sind die Absorptionsbanden von Flüssigkeiten im Ultraroten wesentlich breiter, als man auf Grund der Dispersion der Apparatur und der verwendeten Spaltbreite annehmen sollte. Diese Verbreiterung ist bei Wasser besonders auffällig, sie kann aber auch bei den Alkoholen beobachtet werden, deren Banden bei genügend großer Dispersion und kleiner Spaltbreite bedeutend breiter erscheinen als die mit der gleichen Apparatur gemessenen Absorptionsbanden des Benzols. Als Ursache für die Verbreiterung müssen wir in den genannten Fällen die durch die gegenseitige Einwirkung der Moleküle aufeinander (Assoziation) ausgeübte Dämpfung ansehen, denn eine teilweise Aufhebung dieser Wirkung, z. B. bei Wasser durch Einbringen von Ionen, läßt die Absorptionsbanden der betreffenden Flüssigkeit viel schärfer hervortreten, als dies bei der reinen Substanz der Fall ist²⁾.

Außer der durch zwischenmolekulare Kräfte ausgeübten Dämpfung ist bei vielatomigen Molekülen noch eine durch das Vorhandensein gewisser Atomgruppen innerhalb des Moleküls hervorgerufene Verbreiterung der Absorptionsbanden möglich. Während die erstere für das Verhalten verschiedener homologer Reihen maßgebend ist, würde sich die letztere innerhalb desselben Moleküls bei Substitutionen bemerkbar machen.

Wegen der in flüssigen (unverdünnten) Kohlenwasserstoffen häufig vorhandenen Verbreiterung des Schwingungsbereiches ist es nicht zweckmäßig, zum Vergleich der Absorption ein und derselben Atom-

¹⁾ G. B. BONINO, Trans. Faraday Soc. **25** (1929) 876. ²⁾ R. SUHRMANN und F. BREYER, Naturwiss. **19** (1931) 772. Z. physik. Chem. (B) **20** (1933) 17; (B) **23** (1933) 193. E. GANZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 163; **35** (1937) 1; Ann. Physik **28** (1937) 445.

gruppe bei verschiedenen Substanzen den maximalen Extinktionskoeffizienten der zugeordneten Bande zu verwenden. Man muß hierzu vielmehr die von der betreffenden Bande und der Frequenzabszisse eingeschlossene Fläche heranziehen, die in gewissen Grenzen unabhängig von der Bandenverbreiterung ist. Sie stellt den integralen Extinktionskoeffizienten E dar und ist bei konstant gehaltener Frequenz ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit.

Messungen der integralen Absorption der 3. *CH*-Oberschwingung bei $0.9\ \mu$ an Halogenderivaten des Methans, Äthans und Äthylens führten zum Zwecke der Bestimmung des Dipolmomentes bei homöopolarer Bindung TIMM und MECKE¹⁾ durch. Sie fanden die Absorptionsstärke dieser *CH*-Frequenz in erster Näherung der Anzahl der *CH*-Bindungen im Molekül proportional. Auf Grund von Absorptionsmessungen an der 2. *CH*-Oberschwingung bei $1.20\ \mu$ (aliphatisch) bzw. $1.14\ \mu$ (aromatisch) ermittelten SUHRMANN und KLEIN²⁾, durch die obigen Überlegungen veranlaßt, die „integralen Extinktionsäquivalente“ der aliphatischen und der aromatischen 2. *CH*-Oberschwingung, indem sie die integrale Extinktion der betreffenden Bande durch die Zahl der im Molekül vorhandenen *CH*-Bindungen dividierten. Aus diesen Äquivalenten ließ sich die integrale Extinktion anderer aliphatischer, aromatischer und gemischter Kohlenwasserstoffe für die 2. *CH*-Oberschwingung berechnen, so daß hiermit ein neuer Weg zur Konstitutionsermittlung gegeben war. Neuerdings führte KEMPTER³⁾ Messungen der Gesamtabsorption an der 3. *CH*-Oberschwingung bei $0.91\ \mu$ (aliphatisch) und $0.87\ \mu$ (aromatisch) an 11 Benzolderivaten durch und fand zwischen 3 und 9 aliphatischen sowie 3 und 6 aromatischen *CH*-Bindungen Proportionalität von Absorptionsstärke und Anzahl der Bindungen.

In der vorliegenden Arbeit werden die oben erwähnten Ergebnisse an der 2. *CH*-Oberschwingung auf das Spektralgebiet von 1.0 bis $1.6\ \mu$ und auf 53 aliphatische, aromatische und gemischte Kohlenwasserstoffe erweitert und eine Reihe gesetzmäßiger Beziehungen zwischen Konstitution einerseits und Frequenz, Bandenstruktur, Halbwertsbreite (Dämpfung) und integraler Extinktion andererseits aufgestellt.

¹⁾ B. TIMM und R. MECKE, Z. Physik 98 (1936) 363. ²⁾ R. SUHRMANN und P. KLEIN, X. Internat. Chemie-Kongreß. Rom 1938. Bd. II, S. 525. ³⁾ H. KEMPTER, Z. Physik 116 (1940) 1.

2. Versuchsanordnung und Reinigung der Substanzen.

Die zu den Messungen verwandte Ultrarotapparatur¹⁾ bestand aus einem als Monochromator dienenden Spiegelspektrometer mit WADSWORTH-System und einem Vakuumthermoelement als Strahlungsempfänger, dessen Thermokraft mit einem Galvanometer gemessen wurde. Als Strahlungsquelle diente eine 500-Watt-Kinolampe, die sich in einem wassergekühlten Metallkasten befand, so daß sie keine störende Strahlung abgab. Die Lampe wurde mit einer Institutsbatterie betrieben.

Die Strahlung der Kinolampe wurde durch eine Quarzlinse von 13 cm Brennweite auf den Eintrittsspalt des Monochromators konzentriert. Vorher passierte das Licht noch eine Blende und die Absorptionströge.

Das Spiegelspektrometer einfacher Zerlegung (Firma Dr. C. Leiß, Berlin) war mit einem Quarz-Cornu-Prisma von 6 cm Höhe und 8 cm Seitenlänge ausgerüstet. Der Strahlengang im Instrument hatte den von CZERNY und PLETTIG²⁾ angegebenen Verlauf, durch den der Astigmatismus auf ein Minimum beschränkt wird³⁾. An Stelle des Austrittsspaltess befand sich am Spektrometer ein Vakuumthermoelement nach C. MÜLLER (Berlin), welches fadenförmig ausgebildet war und eine Breite von 0·05 mm hatte. Der Monochromator war von einem innen geschwärzten, außen blanken Schutzkasten aus Eisenblech umgeben. Das Thermo-elementgehäuse war in Watte eingepackt. Eine fein regulierbare Gasheizung sorgte für Temperaturkonstanz von 20° C im Arbeitszimmer. Durch diese Maßnahmen wurde eine sehr gute Konstanz des Galvanometernullpunktes erzielt, der sich im Laufe der Messungen nur um Millimeter verschob.

Das Drehspulspiegelgalvanometer nach ZERNICKE war von der Firma Kipp & Zonen, Type Zc. Es war an einer JULIUSschen Aufhängung befestigt. Der Skalenabstand betrug 3·70 m.

Die Trommel des Spektrometers war durch einen doppelten Schneckentrieb auf eine Bogensekunde genau einstellbar. Der Zusammenhang zwischen Trommelteilung und Wellenlänge wurde aus der bekannten Dispersionskurve entnommen. Als Bezugspunkt diente die Natrium-D-Linie. Die Breite des Eintrittsspaltess betrug 0·08 mm, welche einer mittleren spektralen Spaltbreite von 14 m μ bei 1·0 bis 1·7 μ entsprach. Den weiteren Verlauf der spektralen Spaltbreite ersieht man aus folgender Tabelle.

Tabelle 1.

Spektラルbereich in μ	1·0 bis 1·7	1·7 bis 2·5	2·5 bis 2·8
Mittlere spektrale Spaltbreite in m μ	14	11	8
Spektrale Spaltbreite in sec ⁻¹	0·33 · 10 ¹³	bei 1·1 μ	
	0·19 · 10 ¹³	bei 1·5 μ	

Die Absorptionströge der Firma C. Zeiß bestanden für die Schichtdicken von 1·0014 cm und 0·1387 cm nach G. SCHEIBE⁴⁾ aus plangeschliffenen Glasringen

¹⁾ Für seine wertvolle Unterstützung bei der Aufstellung der Apparatur sind wir Herrn Dr. W. MISCHKE zu besonderem Dank verpflichtet. ²⁾ M. CZERNY und V. PLETTIG, Z. Physik **63** (1930) 590. ³⁾ C. LEISS, Z. Physik **72** (1931) 822. ⁴⁾ G. SCHEIBE, Ber. dtsch. chem. Ges. **57** (1924) 1931.

von 3 cm innerem Durchmesser, die mit Quarzplatten von 4 cm Durchmesser verschlossen wurden, oder für Schichtdicken von 0.01 und 0.002 cm aus einer Vertiefung von 2.6 cm Durchmesser, die in einer Quarzplatte eingeschliffen war, und die eine zweite Quarzplatte abdeckte.

Die Quarzplattenpaare wurden untereinander als Leertröge auf gleiche Durchlässigkeit geeicht und gezeichnet und später für alle Messungen so benutzt. Um etwaige geringe Abweichungen auszuschalten, wurden vor jeder Meßreihe der Absorptionstrog und der Vergleichstrog in einem Spektralgebiet, in dem keine Absorption vorhanden war (0.69μ), nochmals auf gleiche Durchlässigkeit geprüft. Der so erhaltene Faktor (Größenordnung 1.01) ging in die Messung ein. Daß dies zulässig war, wurde vorher mit in diesem Spektralgebiet nicht absorbierendem Tetrachlorkohlenstoff geprüft, wobei der Faktor über das gesamte in Frage kommende Gebiet (0.85 bis 2.8μ) konstant blieb.

Unter Berücksichtigung des Faktors wurden Abweichungen vom LAMBERTschen Gesetz nicht beobachtet, wenn man die Schichtdicke des Meßtroges von 1 auf 2 cm vergrößerte. Da bei verschiedenen Substanzen die Absorptionsspektren die gleichen waren, wenn man einmal gegen den 0.002-cm-Trog, gefüllt mit derselben Lösung wie der Meßtrog, und das andere Mal gegen einen mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllten Trog maß, wurden die Messungen wegen der praktischeren Handhabung mit einem 0.01-cm-Trog, der mit Tetrachlorkohlenstoff gefüllt war, als Vergleichstrog ausgeführt.

Zur Prüfung der Lage des Spektrums wurde die Benzolbande bei 1.143μ regelmäßig durchgemessen. Meistens war die Lage unverändert; geringe Verschiebungen (etwa $1 m\mu$) wurden durch Nachstellen der Sekundenskala behoben.

Der Abstand der Meßpunkte betrug im allgemeinen 15 Teile (Sekunden) der Spektrometertrommel, in der Nähe eines Maximums wurde alle 5 Sekunden eine Messung ausgeführt. Bezogen auf die spektrale Spaltbreite bedeutet das 2 bzw. 6 Meßpunkte pro spektrale Spaltbreite.

Die untersuchten Substanzen wurden zum größten Teil von den Firmen E. Merck oder Schering-Kahlbaum in dem best erhältlichen Reinheitsgrade bezogen. Sie wurden dann noch (mit wenigen Ausnahmen in der aromatischen Reihe) unter Konstanthaltung des Siedepunktes auf mindestens 1° , in den meisten Fällen auf $\pm 0.2^\circ$, oft mehrmals fraktioniert destilliert. Manche Substanzen sind noch vorher mit Phosphorpentoxyd (z. B. Nitrile, Cyclohexan) oder Natrium getrocknet oder mit A-Kohle oder Silber (Jodide) behandelt worden. Substanzen, bei denen bei Temperaturerhöhung Zersetzungsgefahr besteht, wurden unter vermindertem Druck (etwa 12 mm Hg) destilliert. Methyläthylketon wurde über die Bisulfitverbindung gereinigt. Der Salpetersäureäthylester wurde aus festem Silbernitrat und Äthyljodid hergestellt. Pentan, Hexan und Heptan sind synthetisch gewonnen.

Die Dichte der Flüssigkeiten wurde mit Hilfe eines Pyknometers bei einer Raumtemperatur von 20°C ($\pm 0.1^\circ$) bestimmt.

In Tabelle 6 sind die untersuchten Substanzen verzeichnet und deren gefundene Dichten D_4^{20} sowie die daraus berechneten Molvolumen V in Kubikzentimetern angegeben.

3. Eichung der Apparatur.

Zur Eichung der Apparatur wurden die Banden des Wassers und des Benzols aufgenommen und mit den Ergebnissen anderer Beobachter verglichen. Tabelle 2 verzeichnet das Resultat für die Lage der Wasserbanden und Tabelle 3 für die Extinktionswerte ϵ der Absorptionsmaxima, die nach der Beziehung

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot c \cdot d} \quad (2)$$

ermittelt wurden, wobei für die in Tabelle 3 angegebenen Werte die Konzentration $c=1$ gesetzt wurde; d ist die Schichtdicke in Zentimetern.

Tabelle 2. Lage der Wasserabsorptionsbanden in μ .

ASCHKINASS ¹⁾	COLLINS ²⁾	ELLIS ³⁾	DREISCH ⁴⁾	SUHRMANN u. BREYER ⁵⁾	BUSS ⁶⁾	Verfasser
1'00	0'97	0'99	0'995	0'977	0'98	0'980
1'25	1'20	1'185	1'21	1'200	1'20	1'201
1'50	1'44	1'44	1'475	1'453	1'46	1'461
				1'79		1'794
1'94	2'00	1'96	1'97	1'957	1'96	1'940
						2'565

Tabelle 3. Extinktionswerte ϵ des Wassers in cm^{-1} .

Wellenlänge in μ	ASCHKINASS	GUY, SCHAEFFER u. JONES ⁷⁾	COLLINS	DREISCH	SUHRMANN u. BREYER	Verfasser
0'980	0'181	0'194	0'195	0'200	0'187	0'195
1'201	0'530	0'563	0'530	0'564	0'524	0'535
1'461	16'7		12'8	13'3	12'50	12'97
1'794					3'96	3'85
1'940	53'6		44'7	45'2	47'1	53'8
2'565						42'6

Abb. 1 enthält die Absorptionskurve des reinen Wassers (ausgezogen) von 0'9 bis 2'67 μ . Auf der Abszisse sind die Spektrometer-trommelteile linear und darüber die Wellenlängen in μ eingetragen. Außerdem wurde die Absorptionskurve des Wassers in einer 5'9 mol. KJ-Lösung gemessen und in Abb. 1 (gestrichelt) eingezeichnet. Der Vergleich dieser Kurve mit der von SUHRMANN und BREYER⁵⁾ früher

¹⁾ E. ASCHKINASS, Wied. Ann. 55 (1895) 401. ²⁾ J. R. COLLINS, Physic. Rev. 20 (1922) 486. ³⁾ J. W. ELLIS, J. opt. Soc. Amer. 8 (1924) 1. ⁴⁾ TH. DREISCH, Z. Physik 80 (1924) 200. ⁵⁾ R. SUHRMANN und F. BREYER, Z. physik. Chem. (B) 20 (1933) 17. ⁶⁾ G. BUSS, Z. Physik 82 (1933) 445. ⁷⁾ GUY, SCHAEFFER und JONES, Physik. Z. 15 (1914) 447.

gemessenen läßt erkennen, daß durch die Verminderung des Astigmatismus im Ultrarotmonochromator eine weitere Verschärfung der verhältnismäßig scharfen Wasserbanden der Lösung erreicht wird, während die breiten Banden hierdurch nicht merklich beeinflusst werden.

Die in Abb. 1 deutlich zu erkennende Wasserbande bei $2'565\ \mu$ wurde neu gefunden und ist der $2'97\text{-}\mu$ -Bande in ähnlicher Weise vorgelagert wie die $1'79\text{-}\mu$ -Bande der $1'94\text{-}\mu$ -Bande.

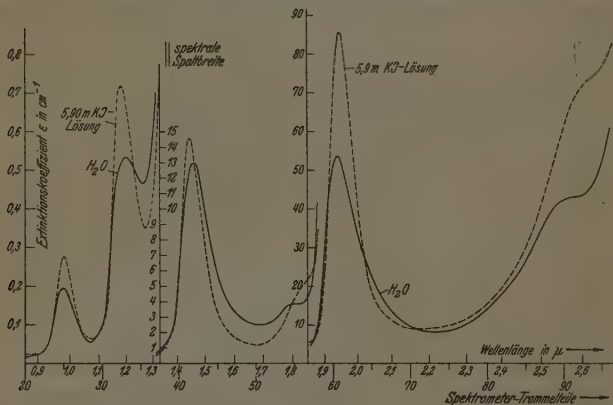


Abb. 1. Ausgezogen: Extinktionskoeffizient ($c=1$) des reinen Wassers bei 20°C ; gestrichelt: Extinktionskoeffizient des Wassers in einer $5'9\text{ mol. KJ}$ -Lösung bei 20°C .

Die sehr gute, die Ergebnisse früherer Forscher übertreffende Wiedergabe der Absorptionsbanden durch die verwendete Apparatur ist auch aus Abb. 2 zu erkennen, in der das Absorptionsspektrum des Benzols von $1'06$ bis $2'81\ \mu$ eingezeichnet ist. Zum Vergleich sind die Maxima bzw. Minima der von Buss¹⁾ erhaltenen Benzolkurve eingetragen. Sie zeigen, daß auch die Benzolbanden jetzt viel schärfer hervortreten. Auch aus den neu gefundenen Aufspaltungen, z. B. der Banden bei $2'16$ und $2'54\ \mu$ oder des Nebenmaximums ($1'641\ \mu$) der bei $1'685\ \mu$ gelegenen 1. *CH*-Oberschwingung des Benzols, geht die Leistungsfähigkeit der Apparatur hervor, die zum Teil auch durch

¹⁾ G. Buss, Z. Physik 82 (1933) 445.

den schmalen Eintrittsspalt und das als Austrittsspalt angeordnete Thermoelement erreicht wurde.

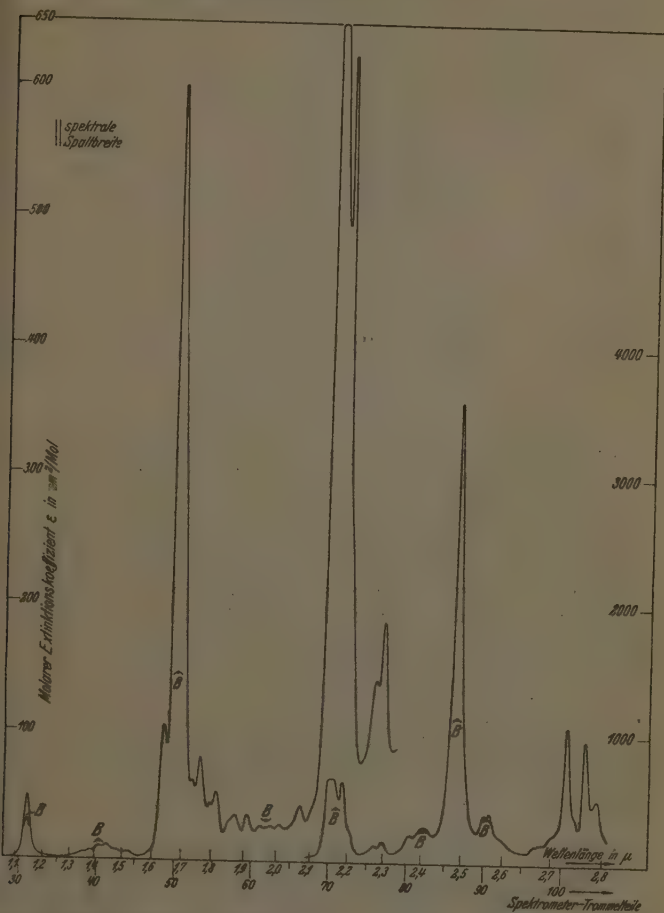


Abb. 2. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) des Benzols bei 20° C.
B = Werte von Buss.

Den Vergleich der Wellenlängen einiger Absorptionsmaxima von Benzol mit denen anderer Autoren enthält Tabelle 4.

Tabelle 4.

Wellenlängen der Absorptionsmaxima von Benzol in μ .

BARNES u. FULWEILER ¹⁾	1'1409						
PUCCIANTI ²⁾	1'13	1'44	1'71	2'16			2'49
PETTIT ³⁾	1'135	1'430	1'68				
DAUGHERTY ⁴⁾	1'12	1'40	1'66	2'17	(2'29)	(2'37)	2'45
	(1'14)	1'43					
COBLENTZ ⁵⁾		1'43	1'68	2'18			2'49
COBLENTZ ⁶⁾	1'14	1'41					
ELLIS ⁷⁾	1'145	1'39	1'66	2'18			
DREISCH ⁸⁾	1'179	1'45	1'688	2'188			2'486
BUSS ⁹⁾	1'14	1'42	1'68	2'167	(2'28)	(2'39)	2'46
Verfasser	1'143	1'417	1'685	2'151	2'290	2'368	2'488
		1'446		bis 2'163			
				2'187			

Die Lage der 1. Bande mit $1'143 \mu$ ist somit etwa das Mittel der Werte von BARNES und FULWEILER ($1'1409 \mu$) und ELLIS ($1'145 \mu$).

In Tabelle 5 sind alle gefundenen Maxima und deren Extinktionskoeffizienten ϵ ($c=1$) bzw. deren molare Extinktionskoeffizienten ϵ_{mol} verzeichnet. In der letzten Spalte befinden sich die entsprechenden Werte von BUSS⁹⁾, die aus Abb. 5 der Arbeit „Ultrarote Absorptionsmessungen an organischen Substanzen“ entnommen worden sind. Es wurden zum Vergleich die Werte von BUSS gewählt, weil die Messungen anderer Autoren noch weniger ausgeprägte Maxima zeigen, die Auflösung bei ihnen also geringer war.

Da die Konzentration für den molaren Extinktionskoeffizienten in Mol/cm^3 eingesetzt wurde, ist seine Dimension cm^2/Mol . In diesem Maß wird er auch in den folgenden Tabellen und Abbildungen durchweg angegeben.

¹⁾ J. BARNES und W. H. FULWEILER, *Physic. Rev.* **32** (1928) 618. ²⁾ L. PUCCIANTI, *Physik. Z.* **1** (1899) 49, 494. ³⁾ E. PETTIT, *Astrophys. Journ.* **66** (1927) 43. ⁴⁾ J. F. DAUGHERTY, *Physic. Rev.* **34** (1929) 1549. ⁵⁾ W. COBLENTZ, *Investigations of infrared spectra*. Washington 1905. ⁶⁾ W. COBLENTZ, *Sci. Pap. Bur. Stand.* Nr. 418, 1921. ⁷⁾ J. W. ELLIS, *Physic. Rev.* **23** (1924) 48. ⁸⁾ TH. DREISCH, *Z. Physik* **30** (1924) 200. ⁹⁾ G. BUSS, *Z. Physik* **82** (1933) 445.

Tabelle 5. Wellenlängen λ und Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima von Benzol.

λ in μ	ϵ in cm^{-1}	ϵ (mol in $\frac{\text{cm}^2}{\text{Mol}}$)	ϵ (Buss) in cm^{-1}
1.143	0.556	49.6	0.33
1.306	0.0244	2.18	
1.354	0.0618	5.50	
1.382	0.0787	7.00	
1.417	0.116	10.3	
1.446	0.131	11.6	0.15
1.476	0.0855	7.60	
1.520	0.066	5.90	
1.641	1.19	106	1.60
1.686	6.75	600	
1.738	0.705	62.7	
1.763	0.912	81.2	
1.793	0.506	45.0	
1.814	0.606	53.8	
1.873	0.400	35.6	
1.951	0.309	27.5	0.35
1.984	0.310	27.6	
2.009	0.324	28.8	
2.070	0.494	44.0	
2.151 bis 2.163	7.37	656	4.7
2.187	7.10	632	
2.273	1.41	126	
2.290	1.87	166	
2.368	2.47	220	
2.404	3.24	288	2.9
2.488	41.3	3680	12.7
2.556	4.35	387	4.1
2.569	4.60	410	
2.731	12.1	1080	
2.765	11.0	980	
2.789	5.7	507	

4. Versuchsergebnisse.

a) Absorptionsbanden der untersuchten Kohlenwasserstoffe zwischen 1.0 und 1.6 μ .

Wie man aus Abb. 2 ersieht, ist die 2. Oberschwingung der aromatischen CH-Bindung bei etwa 1.14 μ für die Ermittlung des integralen Extinktionskoeffizienten besonders geeignet, da sie scharf abgesetzt ist und die Minima auf beiden Seiten besonders niedrig liegen. Das gleiche ist bei der 2. CH-Oberschwingung der aliphatischen Körper bei etwa 1.2 μ der Fall, wie z. B. Abb. 3 für Pentan, Hexan und Heptan zeigt. Neben dieser Bande tritt im Spektrum der aliphatischen Kohlenwasserstoffe noch eine weitere, allerdings weniger ausgeprägte bei etwa 1.4 μ auf, die ebenfalls der CH-Bindung zugeordnet werden muß, da sie auch im Spektrum der nur eine

CH_3 -, CH_2 - oder CH -Gruppe enthaltenden aliphatischen Kohlenwasserstoffe vorkommt. So ist sie z. B. in Abb. 4 im Spektrum des $CH_3 \cdot J$, $CH_3 \cdot CN$, $CH_2 \cdot Cl_2$ und des $CH \cdot Br_3$ deutlich zu erkennen. Je kleiner die Zahl der CH -Bindungen, um so ausgeprägter tritt sie in Erscheinung; sie verschwindet jedoch, wenn keine CH -Bindungen mehr vorhanden sind, wie beim CCl_4 , das in diesem Spektralgebiet überhaupt nicht absorbiert.

Auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe weisen bei 1.4μ eine Absorptionsbande auf. Sie ist aber wesentlich niedriger als die der aliphatischen und häufig stark gegliedert, wie z. B. Abb. 2 erkennen läßt.

Die im Spektralgebiet von 1.0 bis 1.6μ ermittelten Absorptionskurven der in Tabelle 6 aufgeführten Substanzen sind in Abb. 3 bis 14 eingezeichnet; als Abszisse ist die Schwingungszahl, als Ordinate der Extinktionskoeffizient in cm^2/Mol aufgetragen; die Konzentration wurde also in Mol/cm^3 in Gleichung (2) eingesetzt. Tabelle 6 enthält die Frequenzen bzw. Wellenlängen der im Gebiet von 1.0 bis 1.6μ gefundenen Absorptionsbanden sowie die molaren Extinktionswerte der Bandenmaxima. Die 2. CH -Oberschwingung bei 1.2 bzw. 1.14μ sowie (bei den aliphatischen Substanzen) die stärkste der bei 1.4μ gelegenen Teilbanden sind im Druck hervorgehoben.

Während die $1.2\text{-}\mu$ -Bande beim Cyclohexan symmetrisch gebaut ist, hat sie beim Pentan, Hexan und Heptan eine etwas unsymmetrische Gestalt (Abb. 3). Sie besteht nämlich aus zwei Teilbanden¹⁾: einer kurzwelligen, die der CH_3 -Gruppe zugeordnet werden muß, und einer langwelligen, der CH_2 -Gruppe zugehörigen. Da die Intensität der CH_2 -Teilbande mit zunehmender Zahl von CH_2 -Gruppen anwächst, verschiebt sich die maximale Extinktion der beobachteten Gesamtbande mit wachsendem Molgewicht zu längeren Wellen, wie man aus Tabelle 6 entnimmt.

Wegen der Verschiedenheit der CH -Frequenz in der CH_3 - und CH_2 -Gruppe erhält man beim Vorhandensein beider Gruppen bei der üblichen Ermittlung der für die Dämpfung der Schwingungen charakteristischen Halbwertsbreite der Bande nur die scheinbare Halbwertsbreite $\Delta\nu$, die zu groß gefunden wird. Das gleiche ist der Fall, wenn die Schwingungen eines Teiles der im Molekül vorhandenen CH -Bindungen z. B. durch einen Substituenten eine verhältnismäßig

¹⁾ F. S. BRACKETT, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. 14 (1928) 857.

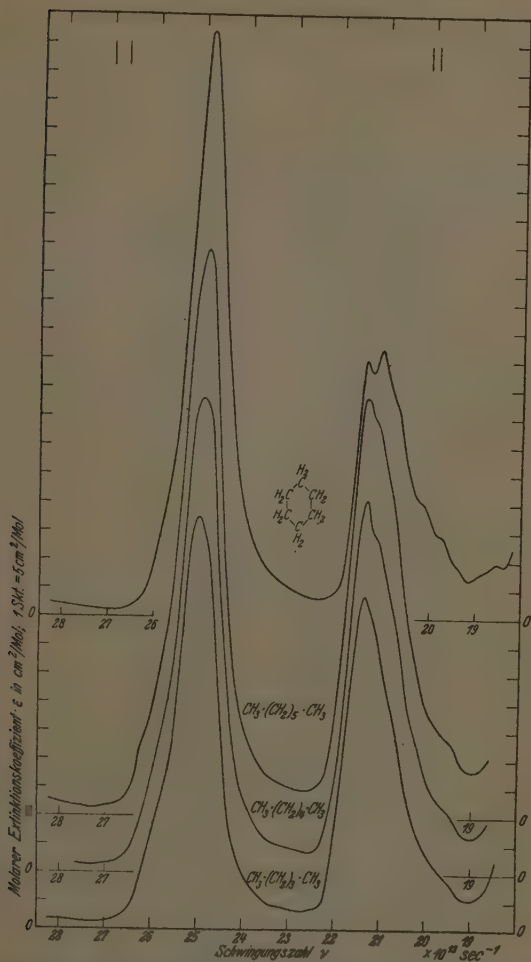


Abb. 3. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm^3) von Pentan, Hexan, Heptan und Cyclohexan bei 20°C im Gebiet von 1.06 bis 1.6μ .

Tabelle 6.

Abbildung	Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ in $\frac{\text{cm}^2}{\text{Mol}}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halb- wertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
	Dichte D_4^{20}	Molvolumen V					
3	<i>n</i> -Pentan $D_4^{20} = 0.6271$	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$ $V = 114.97$	2501 2139	1.199 1.403	72.4 58.8	100.5	85.0
3	<i>n</i> -Hexan $D_4^{20} = 0.6724$	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$ $V = 128.06$	2494.5 2135	1.203 1.405	83.2 65.7	102.8	85.0
3	<i>n</i> -Heptan $D_4^{20} = 0.6831$	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$ $V = 146.58$	2486.5 2137.5	1.2065 1.4035	99.2 73.6	99.0	80.0
3	Cyclohexan $D_4^{20} = 0.7776$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$ $V = 108.14$	2482.5 2139.5 2105.8	1.2084 1.4022 1.4246	102.0 45.2 46.9	84.5	84.5
4	Methyljodid $D_4^{20} = 2.2681$	$\text{CH}_3 \cdot \text{J}$ $V = 62.59$	(2640) 2587.5 2222.5 2175.0 2068.8 2017	(1.136) 1.1594 1.350 1.3793 1.4500 1.4875	(12.2) 25.7 12.0 19.1 7.5 14.9	72.5	59.0
4	Methylcyanid $D_4^{20} = 0.7822$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ $V = 52.46$	(2644) 2563.3 2462.5 2160 (2096) 2043 1875	(1.135) 1.1704 1.2183 1.389 (1.431) 1.468 1.1600	(3.4) 15.3 1.8 21.6 (7.0) 7.2 7.3	67.5	59.0
4	Nitromethan $D_4^{20} = 1.1371$	$\text{CH}_3 \cdot \text{NO}_2$ $V = 53.68$	2605.8 (2237) 2191 2097.5	1.1513 (1.341) 1.369 1.4302	9.3 (11.3) 16.6 10.9	110.0	88.5
4	Methylenchlorid $D_4^{20} = 1.3266$	$\text{CH}_2 : \text{Cl}_2$ $V = 64.03$	(2667) 2597.5 (2229) 2181 2102.5 2025.5 (1995) (1925)	(1.125) 1.1549 (1.346) 1.375 1.427 1.4811 (1.504) (1.558)	(4.0) 21.3 (4.0) 14.2 21.7 6.0 (3.4) (1.3)	54.5	55.0

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Substanz	Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ in cm^2 in Mol	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halb- wertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
Dichte D_4^{20} Molvolumen V					
4 Bromoform $D_4^{20} = 2.8915$	CH_2Br_2 $V = 87.42$	2598.7 2432.5 2090.5 1960.0 1923.0 1896	1.1544 1.233 1.4351 1.5306 1.5601 1.582	16.4 0.8 32.4 2.1 3.0 3.7	40.8 40.8
4 Pentachloräthan $D_4^{20} = 1.6796$	$\text{CCl}_3 \cdot \text{CHCl}_2$ $V = 120.44$	2573.7 2462.5 2340 (2110) 2096.5 1990	1.1656 1.218 1.282 (1.422) 1.481 1.508	13.8 1.4 0.4 (11.7) 17.4 2.7	39.5 39.5
5 Äthylbromid $D_4^{20} = 1.4643$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ $V = 74.41$	2560.0 2156 (2109) 2041 (1963)	1.1719 1.392 (1.423) 1.470 (1.528)	36.0 27.4 (22.2) 13.2 (4.2)	75.0
5 Äthyljodid $D_4^{20} = 1.9282$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ $V = 80.89$	2561.3 (2512) 2154 2107.5 2025 1967.5	1.1713 (1.194) 1.3929 1.4235 1.481 1.5248	38.2 (23) 27.4 22.3 14.5 5.8	70.0
5 Äthylcyanid $D_4^{20} = 0.7847$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ $V = 70.16$	(2628) 2547 2160.7 (2100) (2055) (1943)	(1.142) 1.178 1.3885 (1.429) (1.460) (1.544)	(7.5) 28.6 25.9 (17.0) (10.3) (4.0)	74.5 67.5
Nitroäthan $D_4^{20} = 1.0463$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$ $V = 71.73$	2565.0 2169 (2126) (1984)	1.1696 1.388 (1.411) (1.512)	23.4 26.2 (23.1) (4.8)	92.0 77.0
5 Äthylnitrat $D_4^{20} = 1.1082$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{NO}_2$ $V = 82.16$	2552.5 2163 (2125) (1985)	1.1753 1.387 (1.412) (1.511)	26.7 27.7 (25) (6.6)	82.5 66.5

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abkürzung	Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ in $\frac{\text{cm}^2}{\text{mol}}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halb- wertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
	Dichte D_4^{20}	Molvolumen V					
6	1, 2-Dichloräthan $D_4^{20} = 1.2547$	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ $V = 78.86$	(2655) 2565.0 (2163) 2125.0 2082.5 (2030) (1985) (1914)	(1.130) 1.1696 (1.387) 1.4118 1.4406 (1.478) (1.511) (1.567)	(4.3) 33.4 (17.8) 19.0 18.0 (8.5) (5.2) (2.4)	60.8	56.5
6	1, 1, 2, 2-Tetra- chloräthan $D_4^{20} = 1.5954$	$\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ $V = 105.22$	2576.2 2476.2 2096.5 (2037) (1993) 1973.3 (1939)	1.1645 1.2115 1.4309 (1.473) (1.505) 1.5203 (1.547)	23.0 3.0 31.3 (2.3) (3.2) 5.0 (2.6)	43.0	43.0
6	Triäthylamin $D_4^{20} = 0.7273$	$N(\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3)_3$ $V = 139.04$	(2618) 2524.5 2357.5 2138.8 (2075) 2037.5 (1956)	(1.146) 1.1883 1.2725 1.4026 (1.446) 1.4724 (1.534)	(19.0) 82.2 22.8 76.8 (43.3) 36.8 (19.3)	85.5	82.5
7	Dichloräthylen ois. $D_4^{20} = 1.2835$	$\begin{array}{c} \text{HC} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$ $V = 75.53$	2655.0 (2537) 2282.0 2143.7 2052.5 2006 (1920)	1.1299 (1.183) 1.3146 1.3995 1.462 1.4955 (1.563)	20.8 (0.8) 2.5 13.6 5.2 5.3 (1.8)	60.8	60.8
7	Dichloräthylen trans. $D_4^{20} = 1.2565$	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{HC} = \text{CH} \\ \quad \\ \text{Cl} \end{array}$ $V = 77.15$	2662.5 2522.5 2281.2 2156.2 2058.8	1.1268 1.189 1.3151 1.3913 1.4571	14.2 0.6 2.6 16.3 7.2	61.8	61.8
8	n-Propylchlorid $D_4^{20} = 0.8923$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ $V = 88.00$	2537.0 2141.2 (2085) (2045) (1983)	1.1825 1.4011 (1.439) (1.467) (1.513)	45.6 35.2 (23.4) (15.2) (7.0)	98.0	89.0

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abbildung	Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ in cm^2 in Mol	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halb- wertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
	Dichte D_4^{20}	Molvolumen V					
8	<i>n</i> -Propylbromid $D_4^{20} = 1.3548$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ $V = 90.77$	2545.0 2142.5 (2089) (2041) (1983)	1.1788 1.4002 (1.436) (1.470) (1.513)	42.8 34.7 (23.8) (16.8) (8.0)	110.0	88.5
8	<i>i</i> -Propylbromid $D_4^{20} = 1.3156$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_3$ $V = 93.48$	2531.2 2154.5 (2089) 2045.0 (2003)	1.1852 1.3924 (1.436) 1.4670 (1.495)	46.6 35.2 (22.0) 15.6 (8.3)	88.0	73.0
8	<i>n</i> -Propyljodid $D_4^{20} = 1.7454$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ $V = 97.39$	2546.2 2138 (2089) (2035) (1973)	1.1782 1.403 (1.436) (1.474) (1.521)	44.1 33.8 (23.3) (16.5) (8.5)	113.0	80.0
8	<i>i</i> -Propyljodid $D_4^{20} = 1.7010$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CHJ} \cdot \text{CH}_3$ $V = 99.93$	2522.5 2153.2 (2104) (2076) (2034.5)	1.1893 1.3933 (1.426) (1.445) (1.474)	48.8 36.9 (25.4) (21.8) 18.9	103.0	91.0
9	<i>n</i> -Butylchlorid $D_4^{20} = 1.8855$	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ $V = 104.49$	2518.7 2134.3 (1965)	1.1911 1.4056 (1.527)	51.8 44.0 (8.4)	115.5	108.0
9	<i>n</i> -Butylbromid $D_4^{20} = 1.2768$	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{Br}$ $V = 107.30$	2514.5 2138.8 (2074) (1965)	1.1931 1.4026 (1.447) (1.527)	48.3 42.1 (29.0) (8.4)	130.0	110.0
9	<i>n</i> -Butyljodid $D_4^{20} = 1.6146$	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2\text{J}$ $V = 113.96$	2515.0 2135.0 (2088) (1960)	1.1928 1.4051 (1.437) (1.531)	48.0 41.2 (31.4) (9.2)	135.0	117.0
9	<i>n</i> -Butylecyanid $D_4^{20} = 0.8001$	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ $V = 103.84$	2517.0 2123.2 (2089) (1985)	1.1919 1.4130 (1.436) (1.511)	53.6 47.4 (35.5) (10.1)	93.2	88.5
10	Aceton $D_4^{20} = 0.7909$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ $V = 73.39$	2546.2 (2189) 2155.0 (2045) 1906.3	1.1782 (1.371) 1.3921 (1.467) 1.5737	22.2 (23.3) 29.2 (12.1) 5.8	108.3	87.5

Tabelle 6 (Fortsetzung).

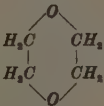
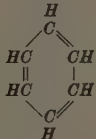
Abbildung	Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ in Mol cm^2	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halb- wertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
	Dichte D_4^{20}	Molvolumen V					
10	Methyläthylketon $D_4^{20} = 0.8074$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ $V = 89.26$	2535.5 2137.0 (1951)	1.1832 1.4038 (1.538)	36.4 44.6 (8.0)	105.3	101.5
10	Diäthylketon $D_4^{20} = 0.8171$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ $V = 105.35$	2533.5 (2580) 2143.7 (1963)	1.1841 (1.163) 1.3995 (1.528)	50.3 (42.8) 52.0 (10.2)	104.0	93.0
11	Diäthyläther $D_4^{20} = 0.7144$	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ $V = 103.69$	(2616) 2533.2 2434.5 2140.0 2080.8	(1.147) 1.1843 1.2323 1.4019 1.4418	(12.8) 47.0 34.3 49.6 37.3		
11	Dipropyläther $D_4^{20} = 0.7488$	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{O} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$ $V = 136.37$	2513.3 (2433) 2131.2 (2080) (1988)	1.1937 (1.233) 1.4077 (1.442) (1.509)	75.4 (37.4) 68.0 (54.9) (25.3)		
12	Dioxan $D_4^{20} = 1.0335$	 $V = 85.21$	2536.0 2451.2 2148.8 2099.5 2047.5	1.1830 1.2239 1.3961 1.429 1.465	37.1 33.7 32.2 28.7 26.9		
12	Methyldimethyl- äther $D_4^{20} = 0.8620$	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$ $V = 88.24$	(2550) 2497.5 (2163) 2107.5	(1.177) 1.2012 (1.387) 1.4235	(31.3) 39.5 (46.2) 60.8	148.0	103.4
13	Benzol $D_4^{20} = 0.8766$	 $V = 89.04$	2623.7 (2298) (2215) 2170.0 2117.5 2075.0 (2033) 1973.7	1.1484 (1.306) (1.354) 1.3825 1.417 1.4458 (1.476) 1.5200	49.6 (2.2) (5.5) 7.0 10.3 11.6 (7.6) 5.9	57.5	57.5

Tabelle 6 (Fortsetzung).

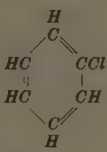
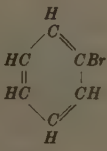
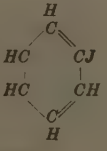
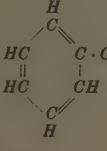
Abbildung	Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktions- koeffizient ε in $\frac{\text{cm}^2}{\text{Mol}}$	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halb- wertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
	Dichte D_4^{20}	Molvolumen V					
3	Chlorbenzol	 $D_4^{20} = 1.1058$ $V = 101.73$	2635.8 (2295) (2222) (2170) 2097.5 2000.0	1.1382 (1.307) (1.351) (1.383) 1.4302 1.5000	38.6 (1.6) (4.2) (5.6) 8.6 5.6	60.8	60.8
3	Brombenzol	 $D_4^{20} = 1.4954$ $V = 104.96$	2633.8 (2200) (2173) 2098.9 1996.3	1.1390 (1.364) (1.381) 1.4293 1.5028	39.5 (4.2) (5.7) 8.9 5.8	61.7	61.7
3	Jodbenzol	 $D_4^{20} = 1.8268$ $V = 111.65$	2628.0 (2276) (2224) 2090.0 1993.8	1.1415 (1.318) (1.349) 1.4354 1.5046	41.2 (2.0) (4.0) 8.6 5.6	59.0	59.0
4	Benzonitril	 $D_4^{20} = 1.0050$ $V = 102.54$	2643.5 (2122) 2082.5 (2037) (2001) 1912.5	1.1348 (1.414) 1.4406 (1.473) (1.499) 1.5686	36.0 (9.5) 9.8 (7.4) (5.9) 3.7	61.8	61.5

Tabelle 6 (Fortsetzung).

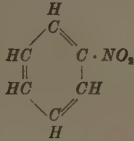
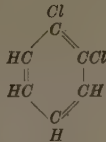
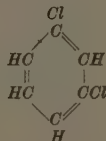
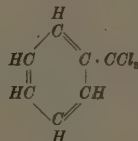
Abbildung	Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ in Mol cm^2	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halb- wertsbreite $\Delta\nu_2$ in 10^{11} sec^{-1}
	Dichte D_4^{20}	Molvolumen V					
14	Nitrobenzol	 $D_4^{20} = 1.2031$ $V = 102.28$	2649.5 2187.5 2115.0 (2085) (2003)	1.1323 1.3714 1.4184 (1.439) (1.498)	31.8 6.2 10.7 (10.1) (5.7)	70.0	69.0
14	o-Dichlorbenzol	 $D_4^{20} = 1.2988$ $V = 113.15$	2641.0 2217.5 2163.7 2118.8 (2033) 2012.5 1932.5	1.1359 1.3528 1.3865 1.4159 (1.476) 1.4907 1.5524	30.6 3.7 5.6 7.6 (5.4) 5.4 2.4	59.0	59.0
14	m-Dichlorbenzol	 $D_4^{20} = 1.2848$ $V = 114.38$	2648.0 (2280) (2243) 2172.5 2118.8 2056.3 (2003) 1933.3	1.1329 (1.316) (1.338) 1.3809 1.4159 1.4589 (1.498) 1.5503	28.4 (1.4) (2.6) 4.4 7.3 6.0 (4.5) 2.3	60.0	60.0
14	Benzotrichlorid	 $D_4^{20} = 1.3879$ $V = 140.80$	2637.5 (2292) (2127) (2090) (1990) (1945)	1.1374 (1.309) (1.410) (1.435) (1.508) (1.542)	35.0 (1.7) (7.9) (7.9) (4.4) (2.6)	65.0	65.0

Tabelle 6 (Fortsetzung).

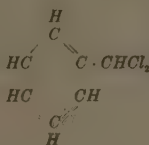
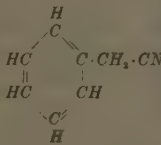
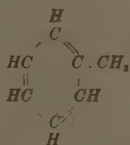
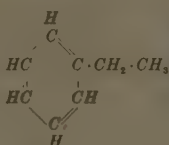
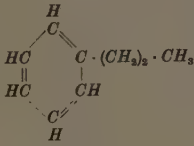
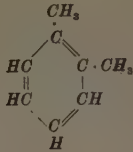
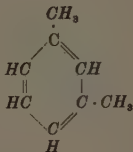
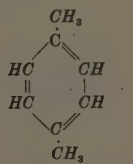
Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ in cm^2 in Mol	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halb- wertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}
Dichte D_4^{20}	Molvolumen V					
Benzalchlorid	 $D_4^{20} = 1.2561$ $V = 128.15$	2629.5 (2454) 2097.5 (2003)	1.1409 (1.223) 1.4302 (1.498)	37.4 (2.0) 22.0 (6.9)		
Benzylcyanid	 $D_4^{20} = 1.0150$ $V = 115.34$	2625.0 2517.5 (2218) 2122.5 2072.5 (1985)	1.1428 1.1916 (1.353) 1.4134 1.4475 (1.511)	37.4 12.4 (5.3) 17.7 16.3 (8.2)	67.3	63.5
Methylbenzol	 $D_4^{20} = 0.8648$ $V = 106.46$	2615.5 2518.8 2141.8 (2068) (2010)	1.1470 1.1910 1.4010 (1.451) (1.493)	45.0 24.5 24.5 (15.5) (11.0)		
Äthylbenzol	 $D_4^{20} = 0.8687$ $V = 122.12$	2616.2 2518.2 (2151) 2137.5 (2079) (2024)	1.1467 1.1913 (1.395) 1.4035 (1.443) (1.482)	47.5 35.0 (32.0) 32.8 (23.0) (15.0)		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Abbildung	Substanz		Schwingungszahl ν in 10^{11} sec^{-1}	Wellenlänge λ in μ	Molarer Extinktions- koeffizient ϵ in cm^2/Mol	Halbwertsbreite $\Delta\nu$ in 10^{11} sec^{-1}	Korrigierte Halb- wertsbreite $\Delta\nu_k$ in 10^{11} sec^{-1}
	Dichte D_4^{20}	Molvolumen V					
15	Propylbenzol	 $D_4^{20} = 0.8699$ $V = 138.06$	2616.8 2507.5 (2148) 2105.8	1.1464 1.1964 (1.397) 1.4246	48.1 46.3 (41.0) 51.0		
16	<i>o</i> -Xylol	 $D_4^{20} = 0.8747$ $V = 121.27$	2611.7 2513.7 2147.0 (2070) 2020.0	1.1487 1.1934 1.3973 (1.449) 1.4851	43.0 40.0 37.2 (21.1) 16.3		
16	<i>m</i> -Xylol	 $D_4^{20} = 0.8633$ $V = 122.88$	2606.5 2516.7 2147.5 (2069) 2019.5	1.1509 1.1920 1.3969 (1.450) 1.4855	40.8 45.2 41.4 (21.0) 15.5		
16	<i>p</i> -Xylol	 $D_4^{20} = 0.8612$ $V = 123.18$	2608.7 2517.5 2147.0 (2064) 2012.5	1.1525 1.1916 1.3973 (1.454) 1.4907	41.7 46.6 42.0 (21.2) 15.8		

geringe Frequenzverschiebung erleiden, so daß sich die Teilbanden der verschobenen und der unverschobenen CH-Schwingungen überlagern. Man erkennt solche Fälle im allgemeinen an der Unsymmetrie der gemessenen Bande¹⁾.

Aus diesen Gründen haben wir in Tabelle 6 nicht nur die direkt gemessene scheinbare Halbwertsbreite $\Delta\nu$ angegeben, sondern auch die „korrigierte“ $\Delta\nu_k$. Wir ermittelten sie, indem wir von der Mitte der durch den Bandenhöchstwert hindurchgehenden Ordinate aus den schmalsten Abstand feststellten und verdoppelten. Auch diese Methode ergibt nur einen angenäherten Wert.

Wenn alle im Molekül vorhandenen CH-Bindungen gleichartig beansprucht werden, so zeigt die Bande symmetrischen Verlauf, und die Halbwertsbreiten $\Delta\nu$ und $\Delta\nu_k$ stimmen überein. Dies ist z. B. bei der 1'2- μ -Bande des Cyclohexans (Abb. 3) der Fall, die ein wenig nach langen Wellen gegenüber der gleichen Bande des Heptans verschoben ist, weil die langwellige CH_3 -Teilbande beim Cyclohexan ganz fortfällt²⁾. Andererseits kann ein vollkommen symmetrischer Verlauf der CH-Bande auch dann auftreten, wenn sich zwei gleich hohe gegeneinander verschobene Teilbanden überlagern, wenn also die Zahl der in ihrer Frequenz beeinflussten und die der unveränderten CH-Bindungen gleich groß ist und die Dämpfung der beeinflussten Bindungen keine Veränderung erfahren hat.

Bemerkenswert ist die Unsymmetrie der CH-Bande im $\text{CH}_3 \cdot J$ (Abb. 4), an der man deutlich die Überlagerung zweier Teilbanden erkennt. Da das $\text{CH}_3 \cdot J$ -Molekül bezüglich der CH-Bindungen symmetrisch gebaut ist, kann das J-Atom nur eine gleichmäßige Frequenzverschiebung der drei CH-Bindungen nach kurzen Wellen hervorrufen.

1) Durch Differenzbildung der Ordinaten könnte man aus der Kurve des Hexans oder Heptans und des Pentans die Absorptionsbande der CH_2 -Gruppe ermitteln. Multipliziert man diese Bande mit der Zahl der vorhandenen CH_2 -Gruppen und subtrahiert von der Gesamtbande, so erhält man die Absorptionsbande der CH_3 -Gruppe. Liegt nun ein aliphatischer Kohlenwasserstoff vor, in dem die Teilbande einer CH_2 - oder CH_3 -Gruppe durch einen Substituenten etwas verschoben ist, so läßt sich durch Differenzbildung wieder die Teilbande und damit die wahre Frequenz und die Absorptionsstärke der durch den Substituenten veränderten CH-Bindung bestimmen. — Bei den aromatischen bzw. zusammengesetzten (fettaromatischen) Kohlenwasserstoffen könnte man natürlich entsprechend verfahren. 2) Aus der Frequenzverschiebung der CH-Bande des Cyclohexans gegenüber der des Pentans (die wegen der gleichen Zahl von CH-Bindungen miteinander verglichen werden müssen) darf man also nicht auf eine Lockerung der CH-Bindung beim Cyclohexan schließen.

In der Tat liegen beide Teilbanden bei merklich kleineren Wellenlängen (Tabelle 6) als z. B. die Pentanbande. Da nun die Unsymmetrie nicht durch den Einfluß des J -Atoms auf einen Teil der CH -Bindungen desselben Moleküls zu erklären ist, kann sie nur durch eine gegenseitige Beeinflussung benachbarter Moleküle gedeutet werden. Offenbar verringert ein Molekül, das mit seinem negativen J -Ende den CH -Bindungen des Nachbarmoleküls zugewandt ist, deren Frequenz, während die freien Moleküle ungehindert schwingen. In der Flüssigkeit werden also zwei Sorten von Molekülen vorhanden sein, denen die beiden Teilbanden entsprechen¹⁾.

Eine ähnliche Unsymmetrie wie beim $CH_3 \cdot J$ zeigt die 2. CH -Oberschwingung auch bei den gleichartig gebauten Molekülen $CH_3 \cdot CN$ und $CH_3 \cdot NO_2$, bei denen also ebenfalls das negative Ende des Moleküls die CH -Bindungen des Nachbarmoleküls lockert, so daß sich eine oder mehrere langwelligere Teilbanden der beeinflussen und eine kurzwelligere der ungehinderten Moleküle überlagern. Beim Methylcyanid und beim Nitromethan ist die Bande offensichtlich aus mehr als zwei Teilbanden zusammengesetzt (Abb. 4). Dies ist durch die andersartige Ladungsverteilung innerhalb des Moleküls zu erklären, welche durch die CN - und die NO_2 -Gruppe bewirkt wird: das Dipolmoment des $CH_3 \cdot J$ ist $1,60 \cdot 10^{-18}$, das des $CH_3 \cdot CN$ und des $CH_3 \cdot NO_2$ $3,4 \cdot 10^{-18}$. Die Moleküle dieser beiden Flüssigkeiten werden sich daher nicht in einfachen Ketten aneinanderlagern wie beim einfacher gebauten CH_3J , sondern verschiedenartig assoziieren, so daß die Beeinflussung der CH -Bindungen durch Nachbarmoleküle mehr als zwei Möglichkeiten ergibt²⁾.

Verhältnismäßig symmetrisch ist auch das $CH_2 \cdot Cl_2$ -Molekül gebaut; bei ihm sind daher wieder weniger Möglichkeiten der Aneinanderlagerung der Moleküle gegeben, und dementsprechend zeigt die 2. CH -Oberschwingung nur zwei deutlich ausgeprägte Teilbanden.

Man sollte erwarten, daß die Verhältnisse beim $CH \cdot Br_3$ ähnlich lägen wie bei $CH_3 \cdot J$, da diese beiden Moleküle gleich symmetrisch gebaut und nur Halogen- und Wasserstoffatome miteinander vertauscht sind. Abb. 4 läßt jedoch erkennen, daß die 2. CH -Ober-

1) Der Beweis für die Richtigkeit dieser Deutung könnte durch die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Bandenform erbracht werden.

2) Durch eine mathematische Analyse der Bande könnte man vielleicht in einfachen Fällen die Zahl der Möglichkeiten und die Molekülverteilung auf die verschiedenen Möglichkeiten ermitteln.

schwingung und ebenso die $1'4\text{-}\mu\text{-CH}$ -Bande beim Bromoform ganz besonders symmetrische Gestalt besitzen¹⁾ und innerhalb der CH-Bande keine Teilbanden auftreten. Da wir bei allen untersuchten Substanzen mit nur einem H-Atom am Kohlenstoff, also auch beim

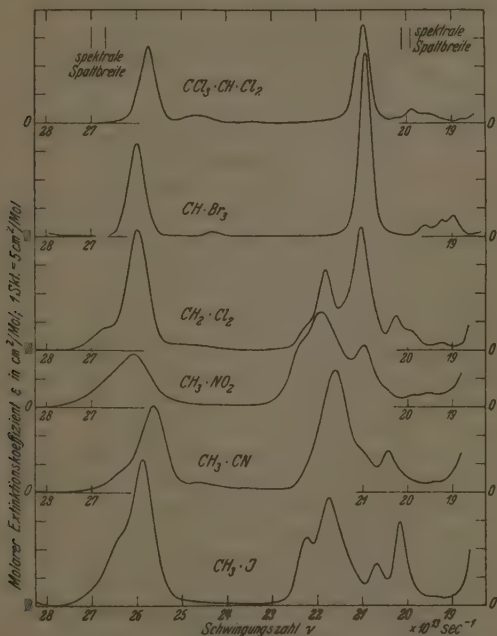


Abb. 4. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Methyljodid, Methylnitromethan, Nitromethan, Methylenchlorid, Bromoform und Pentachloräthan bei 20° C im Gebiet von $1'06$ bis $1'6\ \mu$.

$\text{CCl}_3 \cdot \text{CH} : \text{Cl}_2$ (Abb. 4), $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ (Abb. 6), $\text{Cl} \cdot \text{HC} = \text{CH} \cdot \text{Cl}$ cis und trans (Abb. 7), dieselbe Beobachtung bezüglich der 2. CH-Oberschwingung gemacht haben, nehmen wir an, daß bei diesen das H-Atom so stark durch die benachbarten Substituenten abgeschirmt ist, daß

¹⁾ Dasselbe ist übrigens auch beim Chloroform der Fall, dessen Spektrum in dem untersuchten Gebiet dem des Bromoforms sehr ähnlich ist.

eine wesentliche Beeinflussung durch Nachbarmoleküle nicht mehr eintreten kann.

Bei den genannten Substanzen hat die 2. *CH*-Oberschwingung durchweg eine beträchtliche Verschiebung nach kurzen Wellen erfahren: Pentachloräthan $\lambda = 1'166 \mu$, Tetrachloräthan $\lambda = 1'165 \mu$, Bromoform $\lambda = 1'154 \mu$, Dichloräthylen *cis* $\lambda = 1'130 \mu$, Dichloräthylen *trans* $\lambda = 1'127 \mu$. Da Penta- und Tetrachloräthan fast die gleiche Frequenzverschiebung aufweisen, ist für deren Größe in der Hauptsache die Zahl der am gleichen *C*-Atom sitzenden Halogenatome maßgebend. Aus demselben Grunde ist die Frequenzverschiebung beim Dichloräthan ($\lambda = 1'170 \mu$) wesentlich geringer als beim Tetrachloräthan. Die große Frequenzverschiebung beim Bromoform ist durch die Lage der *Br*-Atome auf der entgegengesetzten Seite des *C*-Atoms verständlich. Die sehr starke kurzwellige Verschiebung der *CH*-Bande des Dichloräthylens ist offenbar auf die Doppelbindung der beiden *C*-Atome zurückzuführen.

Gegenüber der unbehinderten *CH*-Bande im Pentan bei $1'20 \mu$ ist die 2. *CH*-Oberschwingung im $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$ (Abb. 5) bei $1'172 \mu$ weniger weit nach kurzen Wellen verschoben als im $\text{CH}_3 \cdot \text{J}$ bei $1'159 \mu$. Dies liegt offenbar daran, daß die Einwirkung des Halogens in der Hauptsache die am gleichen *C*-Atom sitzenden *H*-Atome betrifft, bei den Äthylhalogeniden also nur zwei *CH*-Bindungen, während die drei entfernter liegenden kaum beeinflußt werden, so daß die Frequenzerhöhung insgesamt geringer ausfällt. Für diese Deutung spricht auch das größere Dipolmoment des Äthyljodids: $1'85 \cdot 10^{-18}$ gegenüber $1'60 \cdot 10^{-18}$ beim Methyljodid. Die in Abb. 5 deutlich erkennbare längerwellige Teilbande in der 2. *CH*-Oberschwingung ($1'194 \mu$ bei Äthyljodid) ist wahrscheinlich auf die dem *J*-Atom ferner liegenden *CH*-Bindungen am 2. *C*-Atom zurückzuführen.

Bei der *CH*-Bande des Äthylcyanids ($\lambda = 1'178 \mu$) ist die Verschiebung nach kurzen Wellen noch geringer als bei den Äthylhalogeniden ($\lambda = 1'172 \mu$); das Dipolmoment $3'4 \cdot 10^{-18}$ ist noch größer. Die Gestalt der Bande des Äthylcyanids (Abb. 5) ist ähnlich der des Methylcyanids (Abb. 4). Das Bandenmaximum liegt bei etwas längeren Wellen: $1'178 \mu$ (Äthylcyanid) gegen $1'171 \mu$ (Methylcyanid); also ähnlich wie bei den Jodiden.

Die Form der Bande des Nitroäthans (Abb. 5) ähnelt der des Nitromethans (Abb. 4). Die Frequenzverschiebung ist aber bei ersterem

wesentlich geringer: Nitroäthan $\lambda = 1'170 \mu$, Nitromethan $\lambda = 1'151 \mu$. Offensichtlich werden wieder die entfernter liegenden CH-Bindungen durch die NO_2 -Gruppe weniger stark beeinflusst. Dies zeigt sich auch, wenn zwischen sie und das benachbarte C-Atom noch ein O-Atom eingelagert wird: beim $CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$ ist $\lambda = 1'175 \mu$. Die beim

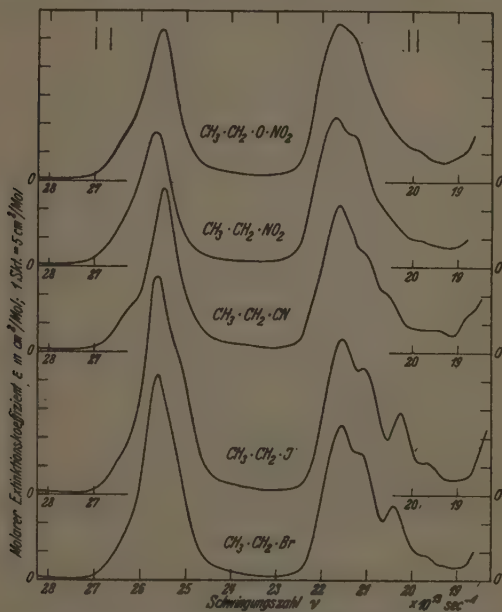


Abb. 5. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Äthylbromid, Äthyljodid, Äthylecyanid, Nitroäthan und Äthylnitrat bei 20° C im Gebiet von 1'06 bis 1'6 μ .

Nitromethan (Abb. 4) auftretende Doppelbande bei 1'369 und 1'430 μ ist auch beim Nitroäthan (Abb. 5) bei 1'383 und 1'411 μ zu erkennen. Auch beim Äthylnitrat ist sie angedeutet.

Das Verhalten des $CH_2Cl \cdot CH_2Cl$ (Abb. 6) gegenüber dem unter Vertauschung der Cl- und H-Atome gleich gebauten $CHCl_2 \cdot CHCl_2$ (Abb. 6) ist ähnlich dem des CH_3J (Abb. 4) gegenüber dem $CHBr_3$ (Abb. 4), und zwar sowohl hinsichtlich der 2. CH-Oberschwingung

als auch der CH -Bande bei $14\ \mu$. Die stärkere Frequenzverschiebung des Tetrachloräthans ($\lambda=1'165\ \mu$) gegenüber der des Dichloräthans ($\lambda=1'170\ \mu$) ist wieder durch die stärkere Beeinflussung der CH -Bindung bei doppelter Zahl der Cl -Atome zu erklären.

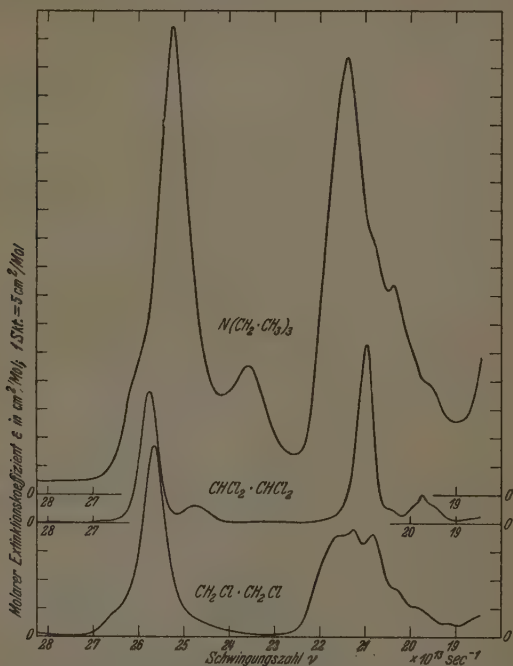


Abb. 6. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm^3) von 1,2-Dichloräthan, 1,1,2,2-Tetrachloräthan und Triäthylamin bei 20°C im Gebiet von $1'06$ bis $1'6\ \mu$.

Beim $N(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$ (Abb. 6) ist die nach langen Wellen verschobene, deutlich ausgeprägte Teilbande der 2. CH -Oberschwingung bei $1'273\ \mu$ besonders auffallend. Sie kommt wahrscheinlich dadurch zustande, daß einige CH -Bindungen wegen der besonderen Lage der Valenzen im dreiwertigen Stickstoff einander zugewandt sind. Sie stoßen sich daher ab und verringern somit ihre Bindungsfestigkeit.

Durch diese abstoßenden Kräfte ist auch die Verkleinerung des Dipolmomentes des Triäthylamins ($\mu = 0.83 \cdot 10^{-18}$) gegenüber dem des Ammoniaks ($\mu = 1.46 \cdot 10^{-19}$) verständlich.

Die Verschiebung der 2. CH-Oberschwingung im cis-Dichloräthylen ($\lambda = 1.130 \mu$) nach längeren Wellen gegenüber der im trans-Dichloräthylen ($\lambda = 1.127 \mu$) (Abb. 7) ist ebenfalls durch die abstoßenden Kräfte zwischen den auf derselben Seite befindlichen H-Atomen zu erklären, da hierdurch auch die CH-Bindung abgeschwächt wird. In der trans-Verbindung ziehen sich die auf verschiedenen Seiten der C-Atome befindlichen H- und Cl-Atome allseits an und vergrößern so die Stärke der beiden CH-Bindungen. Die

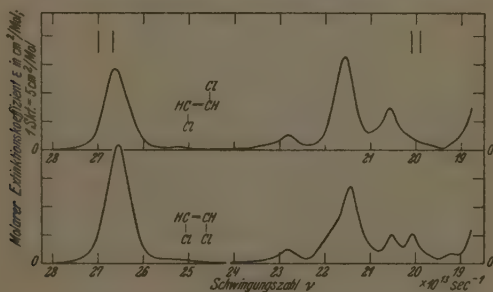


Abb. 7. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Dichloräthylen-cis und Dichloräthylen-trans bei 20°C im Gebiet von 1.06 bis 1.6 μ .

gute Bandensymmetrie ($\Delta\nu = \Delta\nu_k$) ist auf das Vorhandensein nur einer CH-Bindung an jedem C-Atom zurückzuführen.

Je größer die Zahl der CH₂-Gruppen in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird, um so mehr treten die bei Substitutionen bisher angegebenen Gesetzmäßigkeiten zurück gegenüber den ungestörten Schwingungen der zusätzlichen CH-Bindungen (Abb. 8 und 9). Bei den Butylhalogeniden (Abb. 9) liegt daher das Maximum der 2. CH-Oberschwingung bei 1.19 μ gegenüber 1.18 μ bei den Propyl- (Abb. 8), 1.17 μ bei den Äthylhalogeniden und 1.16 μ beim Methyljodid. Der gegenüber den ungestörten CH-Bindungen am meisten nach kurzen Wellen verschobene ansteigende Ast der Bande fällt bei den Äthyl-, Propyl- und Butylhalogeniden zusammen. Die Bande wächst mit zunehmender Zahl von CH₂-Gruppen nur auf der langwelligen

Seite und verschiebt sich damit nach längeren Wellen. Beim Methyljodid hingegen ist auch der kurzwellige Ast gegenüber dem Äthyljodid nach kürzeren Wellen verschoben. Auch hier zeigt sich, daß nur die am gleichen *C*-Atom wie das Halogen sitzenden *H*-Atome durch das

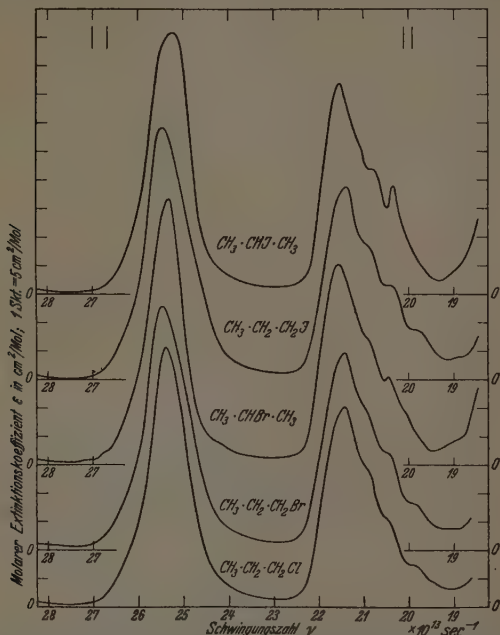


Abb. 8. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von *n*-Propylchlorid, *n*-Propylbromid, *i*-Propylbromid, *n*-Propyljodid und *i*-Propyljodid bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ .

Halogen in ihrer Bindungsfestigkeit in stärkerem Maße beeinflußt werden. Nimmt deren Zahl ab, wie dies beim Übergang vom Methyl- zum Äthyljodid der Fall ist, so verringert sich auch der Extinktionskoeffizient des kurzwelligen Bandenastes.

Charakteristisch ist der Unterschied der Bandenlage bei den *n*- und *i*-Verbindungen: Bei den *i*-Verbindungen ist das Maximum der 2. *CH*-Oberschwingung jedesmal nach langen Wellen verlagert

gegenüber dem der *n*-Verbindungen (Abb. 8), z. B. *i*-Propylbromid 1'185 μ , *n*-Propylbromid 1'179 μ , *i*-Propyljodid 1'189 μ , *n*-Propyljodid 1'178 μ . Da gleichzeitig der am stärksten nach kurzen Wellen verschobene kurzwellige Bandenast bei den *i*-Verbindungen niedriger

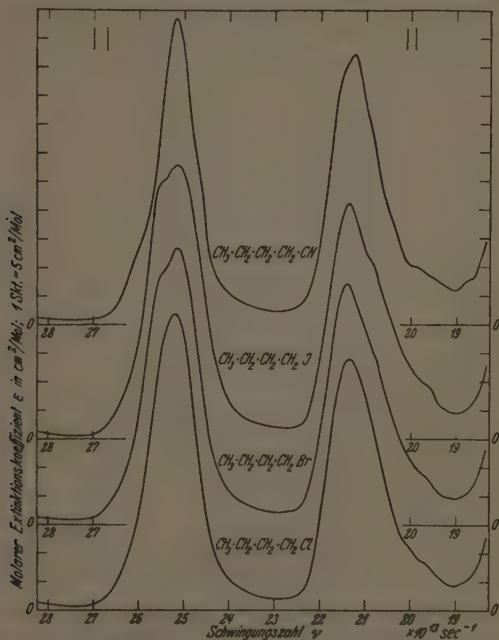


Abb. 9. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von *n*-Butylchlorid, *n*-Butylbromid, *n*-Butyljodid und *n*-Butylecyanid bei 20° C im Gebiet von 1'06 bis 1'6 μ .

ist als bei den *n*-Verbindungen, ist auch dieser Unterschied auf die stärkere Beeinflussung der am gleichen C-Atom mit dem Halogen sitzenden H-Atome durch das Halogen zurückzuführen¹⁾.

¹⁾ Außerdem könnte auch die folgende Ursache eine Rolle spielen. Wegen der Zickzackform der aliphatischen Verbindungen mit mehreren CH₂-Gruppen und wegen der freien Drehbarkeit hat das Halogenatom Gelegenheit, auf H-Atome benachbarter C-Atome anziehende Kräfte auszuüben, die das H-Atom von seinem

Vergleicht man die scheinbare Halbwertsbreite $\Delta\nu$ des Acetons mit der der einfachen Äthylverbindungen, so fällt der große Wert von $108.3 \cdot 10^{11}$ gegenüber 74.5 bis $96.5 \cdot 10^{11}$ besonders auf. Dies kann teils auf die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle, teils auf die Festigung der CH -Bindung innerhalb des Moleküls durch die eigene CO -Gruppe zurückgeführt werden, denn die 2. CH -Ober-

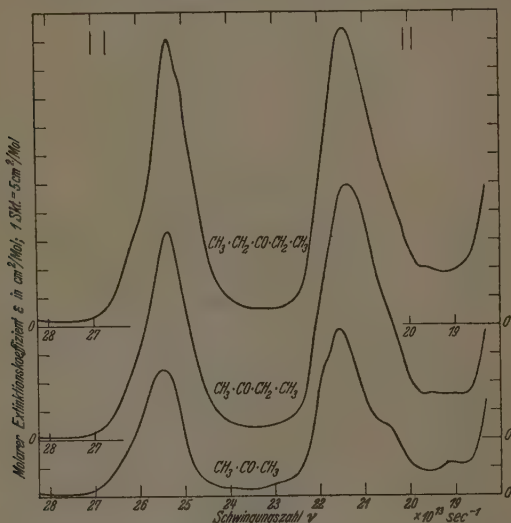


Abb. 10. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Aceton, Methyläthylketon und Diäthylketon bei 20° C im Gebiet von 1.06 bis 1.6μ .

schwingung der Ketone ist z. B. gegenüber der des Pentans beträchtlich nach kurzen Wellen verschoben (vgl. Tabelle 6). Da der am stärksten verschobene kurzwellige Ast sogar anwächst, wenn die Zahl der an den beiden benachbarten C -Atomen sitzenden H -Atome abnimmt, wie man aus Abb. 10 ersieht, scheinen auch die von der CO -Gruppe weiter entfernten CH -Bindungen eine Beeinflussung zu er-

C -Atom wegziehen, also die betreffende CH -Schwingung verlangsamen. Diese Gelegenheit ist naturgemäß häufiger gegeben, wenn sich das Halogenatom zwischen den CH_2 -Gruppen befindet, als wenn es an einer (außen gelegenen) CH_3 -Gruppe sitzt.

fahren. Die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle sollte eine Verringerung der CH-Frequenz durch die in der Nähe befindliche CO-Gruppe eines Nachbarmoleküls hervorrufen. Da also beide Einflüsse im entgegengesetzten Sinne auf die Lage der Bande wirken sollten, ist ihre starke Verbreiterung verständlich. Man versteht so auch, daß $\Delta\nu$ abnimmt (Tabelle 6), wenn die Zahl der CH_2 -Gruppen

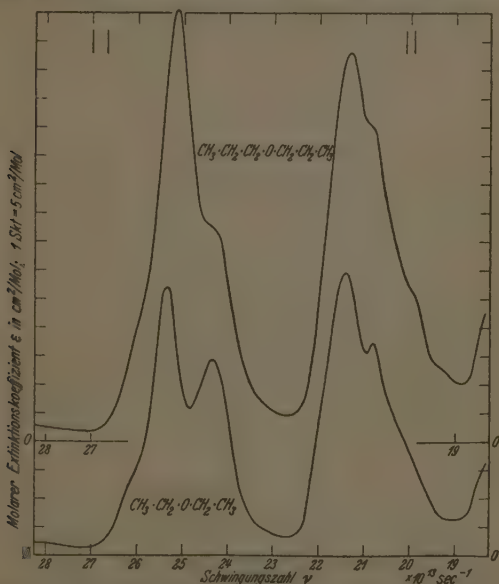


Abb. 11. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Diäthyläther und Dipropyläther bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ .

im Molekül vergrößert wird, denn die Molekülassoziation der Ketone erfährt hierbei eine Verringerung¹⁾.

Besonders auffallend ist die Form der zur 2. CH-Oberschwingung gehörenden Bande bei den Äthern (Abb. 11 und 12). Beim Diäthyläther (Abb. 11) tritt neben der gegenüber den Grenzkohlenwasserstoffen nach kurzen Wellen verschobenen Teilbande bei 1·184 μ eine

¹⁾ K. L. WOLF, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 39.

zweite deutlich abgesetzte bei $1'232\ \mu$ auf, deren Frequenz also kleiner ist als die des größten Teiles der CH -Bindungen bei den Grenzkohlenwasserstoffen ($1'20\ \mu$). Die gleiche Doppelbande ist auch beim Dioxan vorhanden, dessen kurzwellige Teilbande ($1'183\ \mu$) ihr Maximum fast an derselben Stelle hat wie die des Diäthyläthers ($1'184\ \mu$). Beim Methylendimethyläther hingegen sind die beiden Teilbanden in eine Bande zusammengedrückt, und zwar dadurch, daß die

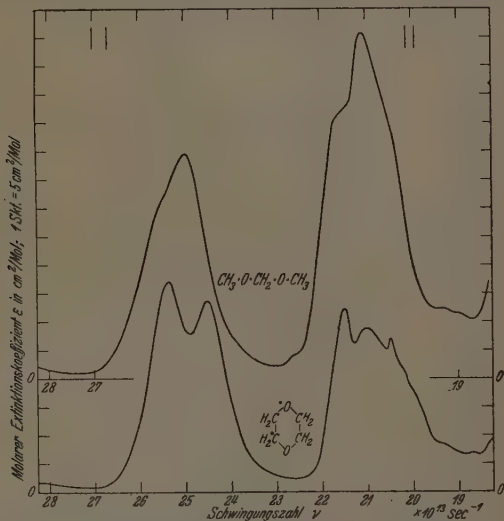


Abb. 12. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Dioxan und Methylendimethyläther bei 20° C im Gebiet von $1'06$ bis $1'6\ \mu$.

langwellige Teilbande nach kurzen Wellen verschoben ist. Das Maximum der Bande des Methylendimethyläthers liegt zwischen den beiden Teilbanden der einfachen Äther und des Dioxans.

Das Verhalten der Äther kann man auf folgende Weise deuten: Man schreibt das langwellige Teilmaximum der einfachen Äther den endständigen vom O -Atom unbeeinflussten CH_3 -Gruppen zu, da es im Diäthyl- und Dipropyläther an derselben Stelle ($1'232\ \mu$ und $1'233\ \mu$) liegt und fast gleich hoch ist ($34'3$ und $37'4\ \text{cm}^2/\text{Mol}$). Beim Methylendimethyläther rückt es nach kürzeren Wellen bzw. fällt es fort, weil auch die endständigen CH_3 -Gruppen dem Einfluß benachbarter O -Atome unterliegen. Das Auftreten des langwelligen Maximums beim Dioxan, allerdings etwas nach kürzeren Wellen verschoben gegenüber den einfachen Äthern, zeigt

zunächst an, daß die 8 CH-Bindungen des Dioxanmoleküls nicht gleichartig sind, was modellmäßig wegen der Lage der Wertigkeiten am O- und C-Atom auch verständlich ist. Es kann dadurch erklärt werden, daß 4 CH-Bindungen des Dioxanmoleküls wegen der Lage der Wertigkeiten am O- und C-Atom einander zugeneigt sind, sich daher gegenseitig abstoßen und somit ihre wegen der Nähe der O-Atome an sich große Bindungsfestigkeit verringern. Das kurzwellige Maximum des Dioxans

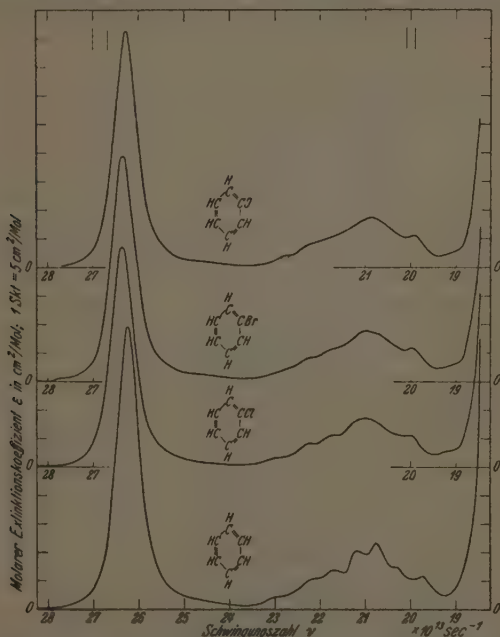


Abb. 13. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm^3) von Benzol, Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol bei 20°C im Gebiet von 1.06 bis 1.6μ .

wäre bei dieser Deutung den 4 einander abgeneigten unter dem Einfluß der benachbarten O-Atome stehenden CH-Bindungen zuzuschreiben. Beim Diäthyl- und Dipropyläther würde es ebenfalls durch die dem O-Atom unmittelbar benachbarten CH-Bindungen hervorgerufen. Es rückt nach längeren Wellen (von 1.184μ beim Diäthyl- zu 1.194μ beim Dipropyläther), wenn vom O-Atom weiter entfernte CH-Bindungen hinzukommen.

Die 2. CH-Oberschwingung des Benzols besitzt, wie Abb. 13 zeigt, einen vollkommen symmetrischen Bau, was bei der Gleich-

artigkeit aller sechs CH -Bindungen und der Symmetrie des ganzen Moleküls auch zu erwarten ist. Merkwürdigerweise ist auch die Bande der untersuchten Halogenbenzole vollkommen symmetrisch, obwohl sie deutliche Frequenzverschiebungen gegenüber der des Benzols aufweist, die vom Chlor- zum Brom- zum Jodbenzol abnehmen. Da die

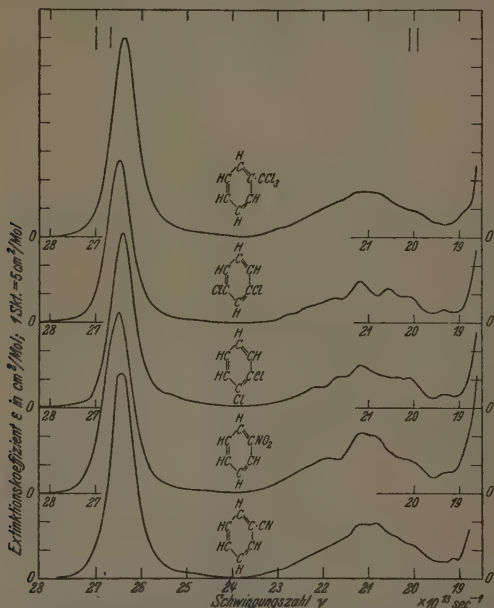


Abb. 14. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Benzonitril, Nitrobenzol, *o*-Dichlorbenzol, *m*-Dichlorbenzol und Benzotrifluorid bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ .

Halbwertsbreite bei den Halogenbenzolen größer als beim Benzol ist, sind in der Bande der Halogenbenzole wahrscheinlich gegeneinander ein wenig verlagerte Teilbanden enthalten, die den durch den Substituenten verschieden beanspruchten CH -Bindungen zugehören. Hierfür spricht auch, daß bei der Substitution zweier Cl -Atome im *o*-Dichlorbenzol (Abb. 14) nur der langwellige Teil der Bande gegenüber dem des Chlorbenzols abnimmt (die Zahl der CH -

Bindungen verringert sich um eine), während der kurzwellige Ast bei beiden Substanzen zusammenfällt. Die den *Cl*-Atomen unmittelbar benachbarten *CH*-Bindungen werden offenbar am stärksten beeinflusst. Daß aber auch die übrigen eine Erhöhung ihrer Frequenz erfahren, ersieht man aus der Verschiebung auch des langwelligen Astes der Benzolbande nach kurzen Wellen, wenn nur ein *Cl*-Atom substituiert wird¹⁾ (Abb. 13). Je näher die *H*-Atome dem Substituenten liegen, um so stärker ist die Beeinflussung, denn die Bande des *m*-Dichlorbenzols ist gegenüber derjenigen der *o*-Verbindungen nach höheren Frequenzen verlagert (Abb. 14 und Tabelle 6). Da die Halbwertsbreite der *m*-Verbindung etwas größer als die der *o*-Verbindung ist, macht sich die Verteilung der *Cl*-Atome im Molekül nur bei den benachbarten *CH*-Bindungen in stärkerem Maße bemerkbar.

Je weiter der negative Substituent vom Benzolring entfernt ist, um so geringer ist sein Einfluß auf die Frequenz der aromatischen *CH*-Bindungen. Man erkennt dies beim Vergleich der Bande des Benzotrichlorids (Abb. 14) mit der des Chlorbenzols (Abb. 13): Der ansteigende und der abfallende Ast decken sich fast; das Bandenmaximum ($1'1374 \mu$ für Benzotrichlorid und $1'1382 \mu$ für Chlorbenzol) liegt fast bei derselben Wellenlänge; während es bei dem nur zwei Chloratome enthaltenden Dichlorbenzol beträchtlich nach kurzen Wellen verschoben ist: $1'1359 \mu$ für *o*-Dichlorbenzol, $1'1329 \mu$ für *m*-Dichlorbenzol.

Vergleicht man schließlich die Lage der 2. *CH*-Oberschwingung beim Benzol mit der seiner einfachen Substitutionsprodukte (Tabelle 6), so erkennt man, daß der elektroneγαivere Substituent die größere kurzwellige Verschiebung hervorruft: Benzol $1'1434 \mu$, Jodbenzol $1'1415 \mu$, Brombenzol $1'1390 \mu$, Chlorbenzol $1'1382 \mu$, Benzonitril $1'1348 \mu$, Nitrobenzol $1'1323 \mu$. Auffallend ist die verhältnismäßig große Halbwertsbreite von $\Delta\nu = 65'0 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ der Bande des Benzotrichlorids. Vielleicht macht sich hier eine gegenseitige Beeinflussung der Dipolmoleküle ($\mu = 2'11 \cdot 10^{-18}$) bemerkbar. Auch beim Nitrobenzol ($\mu = 3'95 \cdot 10^{-18}$) mit $\Delta\nu = 70'0 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$ könnte dies der Fall sein.

Kaum noch bemerkbar ist der Einfluß des negativen Substituenten auf die Lage der 2. Oberschwingung der aromatischen *CH*-Bindung, wenn der Substituent nicht nur durch ein *C*-Atom vom

¹⁾ Um die Bande des Benzols mit der des Chlorbenzols vergleichen zu können, muß man die Benzolwerte mit $\frac{5}{8}$ multiplizieren.

Benzolring entfernt ist, wie beim Benzotrichlorid, sondern wenn sich außer ihm noch *H*-Atome an diesem *C*-Atom befinden, wie dies beim Benzalchlorid und erst recht beim Benzylecyanid (Abb. 15) der

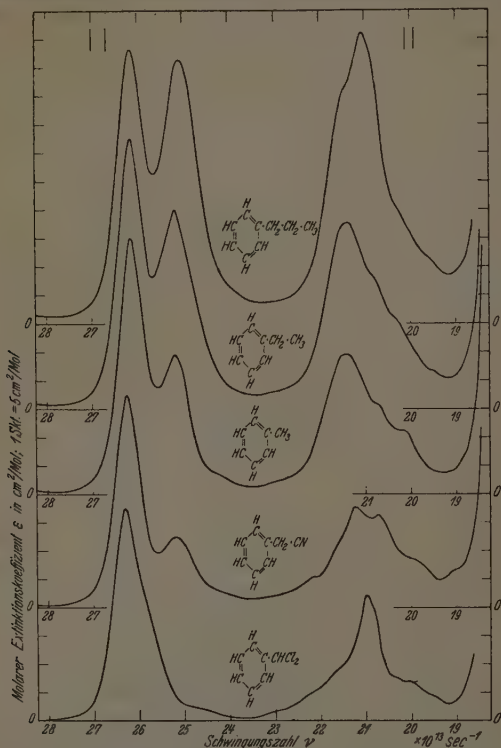


Abb. 15. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von Benzalchlorid, Benzylecyanid, Methylbenzol, Äthylbenzol und Propylbenzol bei 20° C im Gebiet von 1·06 bis 1·6 μ .

Fall ist. Erniedrigt man die Extinktionswerte des kurzwelligen Astes der Benzolbande um ein Sechstel (was zum Vergleich erforderlich ist), so ist der kurzwellige Ast der Bande des Benzalchlorids gegenüber dem des Benzols kaum noch nach kurzen Wellen verschoben, und

der des Benzyleyanids fällt mit dem der Benzolbande zusammen. Die Elektronenaffinität des negativen Partners wird also durch die benachbarten aliphatischen *H*-Atome je nach deren Anzahl ab- gesättigt. Dementsprechend liegt das Bandenmaximum des Benzal- chlorids bei $1'1409\ \mu$, das des Benzyleyanids bereits bei $1'1428\ \mu$, also dicht an dem des Benzols bei $1'1434\ \mu$.

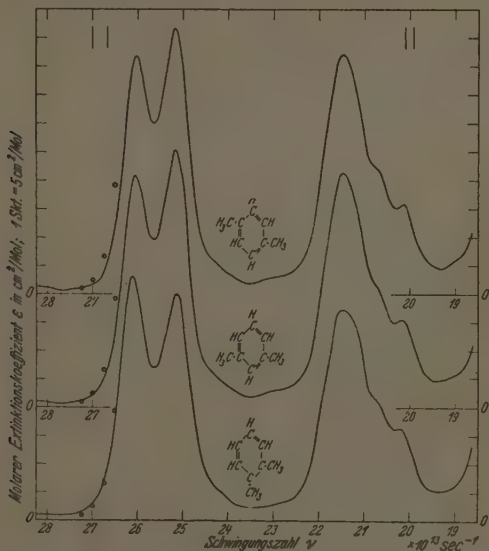


Abb. 16. Molarer Extinktionskoeffizient (Konz. in Mol/cm³) von *o*-Xylol, *m*-Xylol und *p*-Xylol bei 20° C im Gebiet von $1'06$ bis $1'6\ \mu$.

Sobald aliphatische *CH*-Bindungen im aromatischen Molekül vorhanden sind, überlagern sich deren Absorptionsbanden den aromatischen. Man ersieht dies aus Abb. 15 und 16. in denen die aliphatischen Banden mit zunehmender Zahl von aliphatischen *CH*-Bindungen immer deutlicher hervortreten. Das Maximum der aliphatischen 2. *CH*-Oberschwingung liegt für Äthylbenzol bei $1'1913\ \mu$, für Propylbenzol bei $1'1964\ \mu$, also bereits nahe dem des Pentans bei $1'199\ \mu$. Es rückt mit zunehmender Länge des aliphatischen Substituenten und zunehmender Zahl von CH_2 -Gruppen nach längeren

Wellen. Im Methylbenzol, dessen Bandenmaximum ($1'1910\ \mu$) eigentlich bei noch kürzeren Wellen liegen sollte, werden die Schwingungen der dem Benzolring unmittelbar benachbarten CH_3 -Gruppe möglicherweise etwas verlangsamt.

Daß wahrscheinlich eine gegenseitige Beeinflussung der aromatischen und aliphatischen CH -Schwingungen eintritt, erkennt man aus Abb. 16. Wäre diese Beeinflussung nicht vorhanden, so würden *o*-, *m*- und *p*-Xylol höchstens in den aliphatischen CH -Banden einen verschiedenen Kurvenverlauf aufweisen. Dies ist aber nicht der Fall. Nicht nur das Maximum der CH_3 -Gruppen verlagert sich vom *o*- zum *m*- zum und *p*-Xylol von $1'1934\ \mu$ zu $1'1920\ \mu$ zu $1'1916\ \mu$, also nach kürzeren Wellen; auch das der aromatischen CH -Bindungen verschiebt sich von $1'1487\ \mu$ zu $1'1509\ \mu$ zu $1'1525\ \mu$, d. h. nach längeren Wellen.

Man könnte zunächst annehmen, daß diese Verschiebungen infolge der Überlagerung der aliphatischen und aromatischen CH -Bande zwangsläufig miteinander verbunden wären. Dies kann jedoch nicht der Grund für die langwellige Verschiebung der aromatischen CH -Bande sein. Multipliziert man nämlich den kurzwelligen Ast der CH -Bande des Benzols, entsprechend der kleineren Zahl aromatischer CH -Bindungen im Xylol mit $\frac{4}{6}$ und trägt die Werte in Abb. 16 ein (Kreise), so sieht man, daß der kurzwellige Bandenast des *o*-Xylols mit dem des Benzols fast zusammenfällt, während der des *m*- und *p*-Xylols unterhalb des Benzolastes liegt. Wäre die langwellige Verschiebung der aromatischen Bande vom *o*- zum *m*- zum *p*-Xylol durch die Überlagerung der nach kürzeren Wellen verschobenen aliphatischen Bande über die unverschobene aromatische Bande zustande gekommen, so müßte der kurzwellige Xylolast von der *o*- zur *m*- zur *p*-Verbindung zunehmend höher liegen als die Benzolwerte. Offensichtlich wird also die Frequenz der aromatischen CH -Bindungen durch benachbarte CH_3 -Gruppen verlangsamt. Die Teilbande der beeinflussten aromatischen CH -Bindungen überlagert sich der der unbeeinflussten: Im *o*-Xylol sind gleich viele CH -Bindungen von beiden Sorten vorhanden, die gesamte aromatische CH -Bande ist daher verhältnismäßig symmetrisch gebaut. Im *m*-Xylol sind drei beeinflusste und eine unbeeinflusste CH -Bindung vorhanden, die Bande erhält eine Ausbuchtung nach der langwelligen Seite. Im *p*-Xylol sind alle aromatischen CH -Bindungen gleich stark beansprucht, die Bande ist wieder verhältnismäßig symmetrisch. Ein ähnliches Verhalten erkennt man an der aliphatischen CH -Bande in Abb. 16.

Die Beanspruchung der aromatischen CH -Bindung durch die CH_3 -Gruppen geht auch aus der Frequenzverschiebung des Bandenmaximums gegenüber dem des Benzols ($1'1434\ \mu$) hervor: Die Schwingungen der aromatischen CH -Bindungen werden durch die CH_3 -Gruppen verlangsamt, wie dies auch beim Methylbenzol mit $1'1470\ \mu$ der Fall ist. Beim Benzylcyanid mit $\lambda=1'1428\ \mu$ hingegen wird die

Wirkung der aliphatischen CH-Bindungen auf die aromatischen durch den negativen Substituenten abgesättigt.

Die gegenseitige Beanspruchung der CH_3 -Gruppen im Xylol erkennt man durch den Vergleich der Extinktionswerte des aliphatischen Bandenmaximums (Tabelle 6): ϵ nimmt von $40.0 \text{ cm}^2/\text{Mol}$ bei der *o*-Verbindung zu auf 45.2 bei der *m*- und 46.6 bei der *p*-Verbindung. Die starke Zunahme von der *o*- zur *m*-Verbindung zeigt, daß die gegenseitige Störung der CH_3 -Gruppen mit der Entfernung abnimmt. Auch an der Verlagerung des aliphatischen Bandenmaximums nach kürzeren Wellen erkennt man dies: Die unmittelbar benachbarten aliphatischen CH-Bindungen in der *o*-Verbindung stoßen sich gegenseitig ab und verringern dadurch ihre Frequenz ($\lambda = 1.1934 \mu$); in der *p*-Verbindung ist mit 1.1916μ fast die Wellenlänge 1.1910μ des aliphatischen Maximums im Methylbenzol erreicht.


b) Integrale Extinktion und Extinktionsäquivalente.

Um die Absorptionsstärke der CH-Schwingungen in den verschiedenen Substanzen miteinander vergleichen zu können, wurde der integrale Extinktionskoeffizient E ermittelt, und zwar für die 2. CH-Oberschwingung der aliphatischen Körper bei etwa 1.2μ und die CH-Bande bei 1.4μ , sowie für die 2. CH-Oberschwingung der aromatischen Substanzen bei etwa 1.14μ und deren CH-Bande bei 1.4μ . Zu diesem Zwecke wurde die Fläche zwischen der betreffenden Bande und der Frequenzabszisse durch Auswägen bestimmt. Die Schwankungen der Papierdichte wurden hierbei ermittelt und berücksichtigt. Als Bandenbegrenzung wurden die jeweiligen Kurvenminima angesehen. Während die Begrenzung der 2. CH-Oberschwingung leicht festzustellen ist, haftet der Begrenzung der CH-Bande bei 1.4μ eine größere Unsicherheit an, so daß die integralen Extinktionswerte dieser Bande weniger genau sind. Die so ermittelten integralen Extinktionswerte E der genannten Banden sind in Tabelle 7, 8, 9 und 10 zusammengestellt.

Um feststellen zu können, ob die Absorptionsstärke der CH-Schwingungen in einer Substanz, z. B. durch Einführung eines Substituenten, beeinträchtigt worden ist, berechnet man am besten das „Extinktionsäquivalent“ E_{CH}^{al} bzw. E_{CH}^{ar} der aliphatischen bzw. aromatischen CH-Bindung in der Substanz, indem man bei einfachen Kohlenwasserstoffen E durch die Zahl der vorhandenen CH-Bindungen dividiert. Die so ermittelten Werte sind in Tabelle 7 und 8 enthalten.

Tabelle 7. Integrale Extinktionswerte aliphatischer Substanzen in $10^{13} \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Substanz	2. CH-Oberschwingung						CH-Bande bei 1.4μ	
	$\bar{\nu}_{\text{gem.}}$	$E_{\text{CH}}^{\text{al.}}$ gem.	$100 \cdot \frac{\Delta E_{\text{CH}}^{\text{al.}}}{E_{\text{CH}}^{\text{al.}}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}} - E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{CH}}^{\text{al.}}$ gem.	
n-Pentan	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_3$	95.77	7.98	96.18	- 0.41	85.82	7.15	
n-Hexan	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH}_3$	111.97	8.00	112.21	- 0.24	98.78	7.08	
n-Heptan	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_5 \cdot \text{CH}_3$	128.87	8.05	128.24	+ 0.67	114.55	7.16	
Cyclohexan	$\text{H}_2\text{C} \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \text{CH}_2$	116.60	9.72	96.18	+ 20.42	72.35	6.03	
Methyljodid	$\text{CH}_3 \cdot \text{J}$	24.04	8.01	24.04	0.00	27.96	9.32	
Äthylbromid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$	39.95	7.99	40.08	- 0.14	42.30	8.45	
Äthyljodid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$	43.15	8.63	40.08	+ 3.07	44.51	8.90	
n-Propylchlorid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	56.10	8.02	56.11	- 0.01	53.43	7.63	
n-Propylbromid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$	56.76	8.11	56.11	+ 0.65	53.99	7.71	
i-Propylbromid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{Br}) \cdot \text{CH}_3$	(51.27)	(7.32)	—	—	(51.46)	(7.35)	
n-Propyljodid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$	58.59	8.37	56.11	+ 2.48	53.62	7.66	
i-Propyljodid	$\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{J}) \cdot \text{CH}_3$	56.81	8.12	56.11	+ 0.70	52.68	7.53	
n-Butylchlorid	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Cl}$	72.07	8.01	72.14	- 0.07	69.39	7.71	
n-Butylbromid	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$	72.39	8.04	72.14	+ 0.25	67.70	7.52	
n-Butyljodid	$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{J}$	74.18	8.24	72.14	+ 2.04	66.34	7.37	

Methylenlindimethyläther	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot O \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_3$	8'15	+ 1'7	112'21	+ 1'87	123'00	8'79
	$CH_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot O \cdot CH_2$	64'41	+ 0'4	64'12	+ 0'29	116'81	14'60
Dioxan		69'11	+ 6'5	64'12	+ 4'99	64'13	8'01
Triäthylamin	$N(CH_2 \cdot CH_3)_3$	120'66	+ 0'3	120'23	+ 0'43	125'82	8'39
Methylenchlorid	$CH_2 : Cl_2$	16'15	+ 0'8	16'03	+ 0'12	22'72	11'36
Bromoform	$CH : Br_3$	8'40	+ 4'8	8'02	+ 0'38	14'43	14'43
Pentachloräthan	$CCl_3 \cdot CHCl_2$	7'75	- 3'3	8'02	- 0'27	9'97	9'97
1, 2-Dichloräthan	$CH_2Cl \cdot CH_2Cl$	29'01	- 9'5	32'06	- 3'05	35'45	8'86
1, 1, 2, 2-Tetrachloräthan	$CHCl_2 \cdot CHCl_2$	14'22	- 11'3	16'03	- 1'81	18'40	9'20
Dichloräthylen cis	$\begin{matrix} HC = CH \\ Cl \quad Cl \end{matrix}$	15'16	- 5'4	16'03	- 0'87	15'56	7'78
Dichloräthylen trans	$\begin{matrix} Cl \\ HC = CH \\ Cl \end{matrix}$	10'48	- 34'7	16'03	- 5'55	16'24	8'12
Methylecyanid	$CH_3 \cdot CN$	15'16	- 37'0	24'05	- 8'89	24'08	8'03
Äthylecyanid	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CN$	30'54	- 23'8	40'08	- 9'54	38'87	7'77
n-Butylecyanid	$CH_3 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH_2 \cdot CN$	63'43	- 12'0	72'14	- 8'71	71'74	7'97
Nitromethan	$CH_3 \cdot NO_2$	12'00	- 50'2	24'05	- 12'1	25'49	8'50
Nitroäthan	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot NO_2$	26'53	- 33'7	40'07	- 13'5	43'38	8'68
Äthylnitrat	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NO_2$	30'56	- 23'8	40'07	- 9'5	46'01	9'22
Aceton	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_3$	28'87	- 40'0	48'09	- 19'2	49'20	8'20
Methyläthylketon	$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	46'81	- 27'0	64'12	- 17'3	75'87	9'48
Diäthylketon	$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$	65'07	- 18'8	80'15	- 15'1	87'65	8'77

Vergleicht man die Werte E_{CH}^{al} der aliphatischen 2. CH -Oberschwingung in Tabelle 7 miteinander, so erkennt man, daß die Werte vieler Substanzen bei $8'0 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}$ liegen. Auch die zusammengesetzten aromatisch-aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit einer Seitenkette ohne negativen Substituenten ergeben diesen Wert für den aliphatischen Teil, falls man in diesen Substanzen die Absorptionsstärke der aromatischen CH -Bindung als unverändert gegenüber der des Benzols annimmt. Um das Extinktionsäquivalent der aliphatischen CH -Bindung zu erhalten, erscheint es daher gerechtfertigt, den Mittelwert aus den Werten der Grenzkohlenwasserstoffe $8'01 \cdot 10^{13}$ und den der genannten zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe $8'02 \cdot 10^{13}$ zu bilden. Man erhält so als Mittel aus sechs nur CH -Bindungen enthaltenden Substanzen

$$E_{CH}^{al} = 8'015 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Für das Extinktionsäquivalent der aromatischen CH -Bindung ergibt sich aus der integralen Extinktion des Benzols

$$E_{CH}^{ar} = 6'27_5 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Beim Vergleich der E -Werte für die CH -Bande bei $1'4 \mu$ in Tabelle 7 bemerkt man, daß diese im allgemeinen in derselben Größe liegen wie die der 2. CH -Oberschwingung, aber kaum übersichtliche Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, was zum Teil auf die Ungenauigkeit der Bestimmung von E bei dieser Bande zurückzuführen ist. Die folgenden Überlegungen beziehen sich daher fast nur auf die 2. CH -Oberschwingung.

Eine weitere Möglichkeit, das aliphatische Extinktionsäquivalent der 2. CH -Oberschwingung zu ermitteln, besteht darin, zunächst das der CH_2 -Gruppe zu bestimmen, indem man die Differenz der E -Werte für Pentan, Hexan und Heptan (Tabelle 7) sowie für Äthyl- und Propylbenzol (Tabelle 9) bildet¹⁾. Man erhält so die Werte $16'20 \cdot 10^{13}$, $16'90 \cdot 10^{13}$ und $16'62 \cdot 10^{13}$. Da der Mittelwert $16'55 \cdot 10^{13}$ der aliphatischen mit dem Wert $16'62 \cdot 10^{13}$ der zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe bis auf 4⁰/₁₀₀ übereinstimmt, dürfte dem Gesamtmittel

$$E^{CH_2} = 16'59 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}; \quad E_{CH}^{CH_2} = 8'30 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}$$

eine große Wahrscheinlichkeit zukommen. Mit Hilfe dieses Wertes kann man nun aus den E -Werten von Pentan, Hexan und Heptan den Wert für E^{CH_3} berechnen; man erhält $23'00 \cdot 10^{13}$, $22'81 \cdot 10^{13}$ und $22'96 \cdot 10^{13}$. Der Mittelwert ist

$$E^{CH_3} = 22'92 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}; \quad E_{CH}^{CH_3} = 7'64 \cdot 10^{13} \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}.$$

Die größte Abweichung vom Mittelwert beträgt 5⁰/₁₀₀.

¹⁾ Die Differenz für Methyl- und Äthylbenzol wird nicht gebildet, da die CH_3 -Gruppe in einem der beiden Moleküle am Benzolring direkt sitzt.

In den Grenzkohlenwasserstoffen würde hiernach die CH-Bindung in der CH_2 -Gruppe etwas stärker als die in der endständigen CH_3 -Gruppe absorbieren, so daß der Wert für E_{CH}^{al} in Tabelle 7 vom Pentan zum Hexan zum Heptan zunimmt¹⁾.

Mittels der für die CH_3 - und die CH_2 -Gruppe etwas verschiedenen Extinktionsäquivalente der CH-Bindung kann man nun die Gesamtextinktion $E_{ber.}$ der übrigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe berechnen. Der Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten zeigt, daß die Differenz $E_{gem.} - E_{ber.}$ bei Pentan, Hexan und Heptan jetzt nur 1 bis 20/100 beträgt, bei den übrigen aliphatischen Substanzen jedoch wesentlich größer als bei der Darstellung mit demselben Extinktionsäquivalent für CH_3 - und CH_2 -Gruppen ist. Aus diesem Grunde haben wir der einfacheren Darstellung mit nur einem Wert für E_{CH}^{al} den Vorzug gegeben, obwohl das Verhalten der Cyanide und Nitroverbindungen mittels zweier verschiedener Werte für $E_{CH}^{CH_2}$ und $E_{CH}^{CH_3}$ zwar im gleichen Sinne, aber etwas besser wiedergegeben werden kann.

Die mit Hilfe nur eines Wertes $E_{CH}^{al} = 8.015 \cdot 10^{13}$ berechneten Extinktionswerte $E_{ber.}$ der aliphatischen Verbindungen und ihre Differenzen gegen die gemessenen Werte sind ebenfalls in Tabelle 7 angegeben. Die prozentuale Abweichung der gemessenen von den berechneten Werten, die gleich der prozentualen Abweichung $\frac{1E_{CH}^{al}}{E_{CH}^{al}} \cdot 100$ des gemessenen Wertes $E_{CH\ gem.}^{al}$, der betreffenden Verbindung vom Werte $8.015 \cdot 10^{13}$ ist (Tabelle 7), beträgt bei den Grenzkohlenwasserstoffen, den Alkylhalogeniden, den Äthern, dem Triäthylamin im allgemeinen nur einige Promille, höchstens 2%. Bei Äthyl- und Propyljodid hingegen liegt sie merklich darüber. Besonders groß sind die Abweichungen unter den genannten Substanzen bei den ringförmigen Verbindungen Cyclohexan und Dioxan, deren CH-Bindungen wesentlich stärker als bei den übrigen aliphatischen Verbindungen absorbieren.

Im Gegensatz zu den eben genannten Verbindungen absorbieren die CH-Bindungen in den Chloräthanen mit mehreren Cl-Atomen, im Dichloräthylen cis und trans, ferner in den Cyaniden, Nitroverbindungen und Ketonen durchweg schwächer als in den

¹⁾ In der oben zitierten Arbeit (X. Internat. Chemie-Kongreß. Rom 1938. Bd. II, S. 525) waren wir zu demselben Ergebnis gekommen; die Zahlenwerte waren jedoch etwas andere, da von den Messungen der zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe nur die an Äthylbenzol vorlagen. Außerdem waren Pentan und Hexan nicht synthetisch, sondern aus Petroleum gewonnen. Die dort gezogenen Schlußfolgerungen bezüglich der Verwendbarkeit der Extinktionsäquivalente werden hierdurch jedoch nicht berührt.

ersteren. Die prozentuale Abweichung $\frac{\Delta E_{CH}^{al.}}{E_{CH}^{al.}} \cdot 100$ der gemessenen Extinktion von der berechneten nimmt bei den Cyaniden, Nitroverbindungen und Ketonen mit zunehmender Kettenlänge ab. Bei den Chloräthanen ist kein direkter Zusammenhang zwischen der Zahl der *Cl*-Atome und der Absorptionsabnahme der *CH*-Bindungen zu erkennen. Die Absorptionsverminderung läuft jedoch parallel mit dem Dipolmoment, das bei Pentachloräthan $1.0 \cdot 10^{-18}$, bei 1,2-Dichloräthan $1.40 \cdot 10^{-18}$ und bei 1,1,2,2-Tetrachloräthan $1.90 \cdot 10^{-18}$ beträgt. Das gleiche Verhalten ist bei den Nitroverbindungen festzustellen, deren Dipolmomente die Werte aufweisen: $3.40 \cdot 10^{-18}$ für Nitromethan, $3.2 \cdot 10^{-18}$ für Nitroäthan und $2.91 \cdot 10^{-18}$ für Äthylnitrat.

Sehr auffallend ist das Verhalten des Dichloräthylens, dessen trans-Verbindung eine wesentlich stärkere Abnahme der *CH*-Absorption gegenüber dem normalen Wert zeigt als die cis-Verbindung.

Ferner fällt in Tabelle 7 auf, daß die Differenzen $E_{gem.} - E_{ber.}$ der Cyanide, Nitroverbindungen und Ketone bei gleichartigen Verbindungen ungefähr unabhängig von der Länge der Kette sind. Wegen dieses Verhaltens ist anzunehmen, daß hauptsächlich die am gleichen Kohlenstoffatom wie der negative Substituent sitzenden bzw. bei den Ketonen die der *CO*-Gruppe benachbarten *CH*-Bindungen in ihrem Absorptionsvermögen geschwächt sind. Daß die Verminderung der *CH*-Absorption beim Äthylnitrat geringer ist als beim Nitroäthan ist durch die größere Entfernung der *NO*₂-Gruppe verständlich. Die Absorptionsverminderung der benachbarten *CH*-Bindungen nimmt von den Cyaniden zu den Nitroverbindungen zu. Am stärksten ist sie bei den Ketonen, bei denen sie mit zunehmender Kettenlänge abnimmt. Da auch die Neigung zur Molekülassoziation in dieser Reihenfolge abnimmt, könnten beide Erscheinungen ursächlich miteinander verknüpft sein.

Im Gegensatz zur 2. *CH*-Oberschwingung nimmt das Extinktionsäquivalent der *CH*-Bande bei 1.4μ bei Substitutionen durchweg zu gegenüber dem der Grenzkohlenwasserstoffe. Besonders auffallend ist die Zunahme, wenn zwei oder mehr Halogenatome substituiert sind. Andererseits ist die starke Abnahme beim Cyclohexan bemerkenswert.

Die integralen Extinktionswerte $E_{gem.}$ der rein aromatischen Substanzen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die aromatische *CH*-Bindung absorbiert durchweg schwächer als die ungestörte

Tabelle 8. Integrale Extinktionswerte aromatischer Substanzen
in $10^{13} \text{ cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Substanz		2. CH-Oberschwingung					CH-Bande bei 1.4μ	
		$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{CH gem.}}^{\text{ar.}}$	$100 \cdot \frac{\Delta E_{\text{CH}}^{\text{ar.}}}{E_{\text{CH}}^{\text{ar.}}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}} - E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{CH gem.}}^{\text{ar.}}$
Benzol	C_6H_6	37'65	6'27 ₅	—	—	—	23'70	3'95
Chlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}$	30'85	6'17	— 1'7	31'38	—0'53	19'53	3'91
Brombenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Br}$	31'55	6'31	+ 0'5	31'38	+0'17	19'90	3'98
Jodbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{J}$	31'41	6'28	0'0	31'38	+0'03	19'44	3'89
o-Dichlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_4 : \text{Cl}_2$	24'08	6'02	— 4'1	25'10	—1'02	15'73	3'93
m-Dichlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_4 : \text{Cl}_2$	22'04	5'51	—12'3	25'10	—3'06	13'52	3'38
Benzotrichlorid	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CCl}_3$	28'90	5'78	— 7'9	31'38	—2'48	19'53	3'91
Benzonitril	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CN}$	28'87	5'77	— 8'1	31'38	—2'51	22'21	4'44
Nitrobenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}_2$	27'18	5'44	—13'4	31'38	—4'20	23'33	4'67

aliphatische¹⁾. Ihr Absorptionsvermögen ist im Chlor-, Brom- und Jodbenzol kaum verändert. Eine geringe Herabsetzung von 1'7% erfährt es im Chlorbenzol, dessen Bandenmaximum auch die größte Frequenzverschiebung gegenüber dem des Benzols aufweist.

Sind zwei Cl-Atome substituiert, so ist die Extinktionsverminderung größer, wenn eine größere Zahl von CH-Bindungen den Cl-Atomen benachbart sind, wie dies im m-Dichlorbenzol der Fall ist. Eine beträchtliche Herabsetzung von 7'9% des Absorptionsvermögens der CH-Bindung ist auch festzustellen, wenn die drei angelagerten Cl-Atome durch ein C-Atom vom aromatischen Ring getrennt sind. Die Herabsetzung der Gesamtextinktion $E_{\text{gem.}} - E_{\text{ber.}}$ ist beim o-Dichlorbenzol doppelt so groß wie beim Chlorbenzol mit einem Cl-Atom; beim Benzotrichlorid merkwürdigerweise fast das fünffache, obwohl die Frequenz der CH-Bindung bei beiden Substanzen fast gleich ist.

Wie bei den aliphatischen Substanzen setzt die Substitution der CN- und NO_2 -Gruppe auch bei den aromatischen die Schwingungsfähigkeit der CH-Bindung beträchtlich herab. Die prozentuale Verminderung ist aber kleiner als bei der gleichen Zahl aliphatischer CH-Bindungen (Äthylecyanid und Nitroäthan). Auch im Benzolring

¹⁾ Wie bereits in der Arbeit „X. Internat. Chemie-Kongreß. Rom 1938. Bd. II, S. 525“ festgestellt und von KEMPTER (loc. cit.) für die 3. CH-Oberschwingung bestätigt wurde.

vermindert die NO_2 -Gruppe die Extinktion der CH -Bindung stärker als die CN -Gruppe.

Die Gesamtextinktion der CH -Bande bei $1.4\ \mu$ ist bei den aromatischen Substanzen wie bei den Grenzkohlenwasserstoffen geringer als die der 2. CH -Oberschwingung; das Absorptionsvermögen ist aber im Verhältnis zu dem der letzteren wesentlich geringer. Durch die Substitution von Halogenatomen erfährt es keine Zunahme wie bei den aliphatischen Körpern, sondern bleibt fast unverändert. Dagegen wächst es kräftig an, wenn die CN - und NO_2 -Gruppe substituiert werden.

Bei den zusammengesetzten (fettaromatischen) Kohlenwasserstoffen überlagern sich die aromatische und die aliphatische CH -Bande. Solange nur eine aliphatische Kette ohne negativen Substituenten substituiert ist, wird die Schwingungsfähigkeit der CH -Bindungen kaum beeinflusst. Man erkennt dies aus Tabelle 9, in der

Tabelle 9. Integrale Extinktionswerte zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe in $10^{13}\ \text{cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Substanz		2. CH -Oberschwingung				CH -Bande bei $1.4\ \mu$		
		$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{al. ber.}}$	$E_{\text{ar. ber.}}$	$E_{\text{al. ber.}} + E_{\text{ar. ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{al.}}$	E_{CH}
Methylbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_3$	55.49	24.05	31.38	55.43	44.62	24.87	8.29
Äthylbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	71.22	40.08	31.38	71.46	60.80	41.05	8.22
Propylbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{CH}_3$	87.84	56.11	31.38	87.49	85.07	65.32	9.32
Benzalchlorid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{Cl}_2$	38.31	7.11	31.38	38.49	31.27	11.52	11.52
Benzylcyanid	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$	41.57	10.11	31.38	41.49	35.00	18.95	9.48

für die 2. CH -Oberschwingung die gemessenen Werte $E_{\text{gem.}}$ der zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe, die mittels $E_{\text{CH}}^{\text{al.}} = 8.015 \cdot 10^{13}$ berechneten Werte $E_{\text{al. ber.}}$ des aliphatischen und die mittels $E_{\text{CH}}^{\text{ar.}} = 6.275 \cdot 10^{13}$ berechneten Werte $E_{\text{ar. ber.}}$ des aromatischen Anteils, sowie die Summe beider eingetragen sind. Bei Methyl-, Äthyl- und Propylbenzol liegen die Abweichungen der gemessenen und berechneten Werte innerhalb weniger Promille. Um dem Einfluß des in der aliphatischen Gruppe befindlichen Cl bzw. CN Rechnung zu tragen, wurde der Wert $E_{\text{al. ber.}}$ für Benzalchlorid gleich dem halben Wert von $\text{CHCl}_2 \cdot \text{CHCl}_2$ und für Benzylcyanid gleich $\frac{2}{3}$ des Wertes von $\text{CH}_3 \cdot \text{CN}$ gesetzt. Aus der vorzüglichen Übereinstimmung von $E_{\text{gem.}}$ und $E_{\text{al. ber.}} + E_{\text{ar. ber.}}$ bei diesen beiden Substanzen darf man schließen,

daß dieser Weg zulässig ist, daß also die in der aliphatischen Gruppe befindlichen negativen Substituenten in ihrem Einfluß auf die Schwingungsfähigkeit der CH-Bindungen durch die aliphatischen CH-Bindungen abgesättigt werden, so daß der aromatische Anteil des Moleküls mit unveränderter Intensität schwingt.

Nimmt man die Additivität der aliphatischen und aromatischen Extinktion auch für die CH-Bande bei $1.4\ \mu$ an, so kann man aus dem E -Wert dieser Bande für Benzol aus Tabelle 8 den $E_{\text{ar.}}$ -Wert der Substanzen in Tabelle 9 berechnen: Man erhält $19.75 \cdot 10^{13}$. Zieht man diesen Wert von $E_{\text{gem.}}$ ab, so ergibt sich $E^{\text{al.}}$ und daraus $E_{\text{CH}}^{\text{al.}}$ der $1.4\text{-}\mu$ -Bande. Die so berechneten Werte in Tabelle 9 liegen durchweg etwas höher als die in Tabelle 7 für die entsprechenden aliphatischen Verbindungen ermittelten. In diesem Falle scheint also auch der aromatische Anteil der Bande eine Intensitätserhöhung zu erfahren.

Berechnet man die integrale Extinktion der 2. CH-Oberschwingung für Xylol aus $E_{\text{CH}}^{\text{al.}} = 8.015 \cdot 10^{13}$ und $E_{\text{CH}}^{\text{ar.}} = 6.275 \cdot 10^{13}$, so erhält man $73.19 \cdot 10^{13}$; die gemessenen Werte (Tabelle 10) liegen also um

Tabelle 10. Integrale Extinktionswerte des Xylols in $10^{13}\ \text{cm}^2/\text{Mol} \cdot \text{sec}^{-1}$.

Substanz	2. CH-Oberschwingung			CH-Bande bei $1.4\ \mu$		
	$E_{\text{gem.}}$	$E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}} - E_{\text{ber.}}$	$E_{\text{gem.}}$	$E^{\text{al.}}$	$E_{\text{CH}}^{\text{al.}}$
<i>o</i> -Xylol	70.75	73.19	- 2.44	63.85	48.05	8.01
<i>m</i> -Xylol	70.42	73.19	- 2.77	65.54	49.74	8.29
<i>p</i> -Xylol	70.19	73.19	- 3.00	67.93	52.13	8.69

3 bis 4 % niedriger als der unter der Annahme unveränderter Schwingungsmöglichkeit der aromatischen und aliphatischen CH-Bindungen berechnete. Da $E_{\text{gem.}}$ vom *o*- zum *m*- zum *p*-Xylol abnimmt, während die Höhe ϵ (Tabelle 6) des aliphatischen Bandenmaximums bei $1.19\ \mu$ eine Zunahme erfährt, ist es wahrscheinlich, daß sich die Intensität der aromatischen CH-Schwingungen mit der Verteilung der CH_3 -Gruppen über den Ring vermindert.

Die Gesamtextinktion der $1.4\text{-}\mu$ -Bande des Xylols nimmt im Gegensatz zur 2. CH-Oberschwingung von der *o*- zur *m*- zur *p*-Verbindung zu. Berechnet man $E_{\text{CH}}^{\text{al.}}$ dieser Bande in derselben Weise wie in Tabelle 9, so erhält man wiederum etwas hoch liegende Werte. Der aromatische Anteil dieser Bande dürfte also bei der Verteilung der CH_3 -Gruppen auf den Ring seine Intensität erhöhen.

Eine bemerkenswerte Gesetzmäßigkeit besteht schließlich noch bei allen isomeren aliphatischen, aromatischen und zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen zwischen der Änderung der integralen

Extinktion der 2. *CH*-Oberschwingung einerseits und des Molvolumens andererseits. Vergleicht man nämlich diese Größen in Tabelle 7, 8 und 10 sowie in Tabelle 6 bei *n*- und *i*-Propylbromid, *n*- und *i*-Propyljodid, Dichloräthylen *cis* und *trans*, *o*- und *m*-Dichlorbenzol, *o*-, *m*- und *p*-Xylol, so erkennt man, daß stets eine Zunahme des Molvolumens mit einer Abnahme der Schwingungsintensität verknüpft ist.

Ein ähnliches Verhalten ist auch bei den aliphatischen Kettenverbindungen im Verhältnis zu den entsprechenden Ringen zu beobachten. So hat *n*-Hexan mit gleicher Anzahl von *C*-Atomen wie Cyclohexan und nur zwei weiteren *H*-Atomen ein wesentlich größeres Molvolumen ($V = 128.06$) als die Ringverbindung ($V = 108.14$), deren *CH*-Bindungen aber um 21% stärker schwingen als die der Kette. Methylendimethyläther, das sogar ein *C*-Atom weniger besitzt als Dioxan, hat ein größeres Volumen ($V = 88.24$) als die Ringverbindung ($V = 85.21$), deren *CH*-Bindungen wiederum um 6% stärker als die der Kettenverbindung schwingen.

Allgemein kann man somit sagen, daß die 2. *CH*-Oberschwingung bei kleinerem Molvolumen (und gleicher Atomzahl), wahrscheinlich wegen der geringeren Beweglichkeit (Drehung) der Moleküle, eine Intensitätserhöhung erfährt. Für die Gesamtintensität der 2. *CH*-Oberschwingung wäre also die gegenseitige Behinderung der Flüssigkeitsmoleküle infolge ihrer thermischen Bewegung von merklichem Einfluß.

Dagegen muß man die starke Herabsetzung der Schwingungsintensität der *CH*-Bindungen weit unterhalb des Normalwertes bei den Cyaniden, Nitroverbindungen und Ketonen sicherlich auf andere Ursachen zurückführen. Wahrscheinlich spielt bei diesen Verbindungen die durch die großen Dipolmomente bedingte Molekülassoziation eine ausschlaggebende Rolle, die ja auch z. B. bei den Alkoholen und Fettsäuren die Intensität der *OH*-Banden sehr stark vermindert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung apparativer Hilfsmittel.

Breslau, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule und der Universität.

Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VIII.

Untersuchung der Anregbarkeit verschiedener Normalschwingungen
auf Grund exakter Schalldispersionsmessungen¹⁾).

Von

K. F. Buschmann und K. Schäfer.

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 41.)

Es werden exakte Schalldispersionsmessungen in CO_2 , NH_3 , N_2O und $(CH_3)_2O$ durchgeführt, die eine Abhängigkeit der auf 1 Atm. Druck bezogenen Relaxationszeiten vom Druck bzw. der Frequenz, bei der die Dispersionsmessung vorgenommen wurde, erkennen lassen. Aus dieser Druck- bzw. Frequenzabhängigkeit läßt sich dann im Anschluß an eine Untersuchung von SCHÄFER ermitteln, welche Normalschwingungen in einer Molekel besonders leicht durch Stoß anregbar sind. Es zeigt sich, daß Schwingungen, die beim Stoß aus der Richtung der Molekülachse angeregt werden können, leichter anregbar sind als solche, bei denen der zur Anregung erforderliche Stoß senkrecht zur Molekülachse erfolgen muß, ein Befund, der mit reaktionskinetischen Erkenntnissen über die Wirksamkeit von Stößen bei Austauschreaktionen in bester Übereinstimmung ist.

Einleitung.

Es wurde schon in den früheren Arbeiten dieser Reihe²⁾ der Versuch gemacht, bei Schalldispersionsmessungen in reinen Gasen und Gasmischungen Abweichungen von der normalen Dispersion, die sich beim Vorliegen einer Relaxationszeit ergibt, aufzufinden, um hieraus einen Rückschluß auf die Energieübertragung von der Translation auf die einzelnen Normalschwingungen zu ziehen; denn es war von vornherein unwahrscheinlich, daß die Energieübertragung auf die verschiedenen Normalschwingungen mit praktisch gleichen Relaxationszeiten erfolgen würde. Die vorerst vorliegende Theorie der Schalldispersion von RUTGERS³⁾ war allerdings nur für Gase mit

¹⁾ D 5. ²⁾ A. EUCKEN und R. BECKER, Z. physik. Chem. (B) 27 (1934)

219; (B) 27 (1934) 235. A. EUCKEN und H. JAACKS, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 85.

A. EUCKEN und E. NÜMANN, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 163. L. KÜCHLER,

Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 199. A. EUCKEN und S. AYBAR, Z. physik. Chem.

(B) 46 (1940) 195. Hinfort mit I bis VI bezeichnet. ³⁾ A. J. RUTGERS, Ann.

Physik (5) 16 (1933) 350.

nur einer Relaxationszeit zugeschnitten, so daß eine quantitative Auswertung der Abweichungen beobachteter Dispersionskurven von der nach RUTGERS berechneten Normalform nicht direkt möglich gewesen wäre; weil aber die experimentellen Arbeiten keine nennenswerten Abweichungen der Dispersionskurven von ihrer Normalgestalt brachten, genügte vorerst die einfache Dispersionstheorie von RUTGERS. Inzwischen wurde von SCHÄFER¹⁾ die Dispersionstheorie des Schalles auch auf den Fall des Vorhandenseins mehrerer Relaxationszeiten für die einzelnen Normalschwingungen übertragen und gezeigt, wie die Abweichungen von der gewöhnlichen Dispersionskurve zur Gewinnung der einzelnen Relaxationszeiten auszuwerten sind.

Das Ergebnis dieser Berechnung bestand darin, daß in der Tat die Gestalt der Dispersionskurve nur wenig von ihrer einfachen Normalform abweicht, wenn der Hauptanteil zur Schwingungswärme des betreffenden Gases von einer Normalschwingung begetragen wird, selbst wenn die Relaxationszeiten für die beiden Normalschwingungen sich stärker voneinander unterscheiden. Um also mit Erfolg die Trennung der beobachteten mittleren Dispersionskurve in diejenigen Anteile vornehmen zu können, die den einzelnen Normalschwingungen zukommen, bedarf es sehr exakter Dispersionsmessungen. Die Genauigkeit der in den früheren Arbeiten erhaltenen Resultate reicht dazu nicht aus.

Zwar gelang es SCHÄFER (loc. cit.) nachträglich, aus einer der in der Arbeit VI von EUCKEN und AYBAR ausgeführten Dispersionsmessungen die Relaxationszeiten für die Normalschwingungen von *COS* näherungsweise zu berechnen; dem erhaltenen Resultat darf jedoch kein zu großes Gewicht beigelegt werden, da die Bestimmung der einzelnen Relaxationszeiten nicht das eigentliche Ziel dieser Arbeit war. Diese Messung wurde von SCHÄFER — als die einzig verwendbare — im wesentlichen nur dazu benutzt, um das Auswertungsverfahren an einem konkreten Beispiel eingehender zu erörtern.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war die Bestimmung der Relaxationszeiten (β -Werte) der einzelnen Normalschwingungen bei einigen einfachen Gasen im Anschluß an die Arbeit von SCHÄFER. Nach den vorstehenden Darlegungen erfordert dies eine Steigerung der Meßgenauigkeit gegenüber den früheren Arbeiten. Dabei zeigte es sich, daß grundsätzliche Änderungen an der Apparatur, die schon

¹⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 212; im folgenden mit VII bezeichnet.

bei den früheren Arbeiten (IV bis VI) Verwendung gefunden hatte, nicht erforderlich waren; tatsächlich war nämlich ihre Leistungsfähigkeit bislang noch nicht voll ausgenutzt worden, so daß es gelang, durch eine sorgfältigere Justierung, durch äußerste Temperaturkonstanz bzw. Verfolgung der geringsten Temperaturschwankungen und durch konsequente Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate die Meßfehler soweit herabzudrücken, daß die Resultate den Anforderungen der Theorie genügten. Gasmischungen, die in den letzten Arbeiten den Hauptgegenstand der Untersuchung bildeten, wurden im Rahmen dieser Arbeit noch nicht mit herangezogen, weil die Anforderungen an die Genauigkeit bei diesen noch höher sind als bei reinen Gasen und zuerst einmal festgestellt werden sollte, inwieweit die Bestimmung der Relaxationszeiten der einzelnen Normalschwingungen überhaupt möglich war.

Die in den letzten Arbeiten dieser Reihe wegen ihrer Einfachheit so häufig benutzte Methode der Absorptionsmessungen zur Ermittlung der Relaxationszeiten konnte jetzt natürlich nicht herangezogen werden, da sie eben nur eine mittlere Relaxationszeit liefert, aber keine genauen Aussagen über die Gestalt der Dispersionskurve zu machen gestattet, deren genaue Kenntnis eben für die Bestimmung der den einzelnen Normalschwingungen zukommenden β -Werte nach dem Gesagten unerläßlich ist.

I. Experimenteller Teil.

a) Grundlagen des Verfahrens zur Bestimmung der Dispersion.

Bei der Bestimmung der Dispersion von Ultraschall in Gasen handelt es sich lediglich um eine möglichst exakte Wellenlängenmessung, die sich daran anschließende Bestimmung einer mittleren Relaxationszeit β läßt sich vorerst in der gleichen Weise vornehmen wie in den früheren Arbeiten. Die Wellenlängenmessung erfolgt gewöhnlich relativ zu der Wellenlänge, die man bei gleicher Frequenz des Ultraschalles in Luft oder einem anderweitigen Vergleichsgase erhält, das praktisch keine Schalldispersion in dem verwendeten Frequenzgebiet aufweist. Aus der Beziehung für die Schallgeschwindigkeit $U^2 = -\kappa v^2 (\partial p / \partial v)_T$ (v = spez. Volumen) folgt dann für das Verhältnis $\kappa \equiv C_p / C_v$

$$\kappa_r = \frac{\pi_v^2 \cdot M \lambda^2 \left(T^* + \frac{2B^* p^*}{R} \right)}{M^* \lambda^{*2} \left(T + \frac{2Bp}{R} \right)}, \quad (1)$$

wenn die mit einem Stern versehenen Größen sich auf das Vergleichsgas beziehen. Der Index ν soll dabei andeuten, daß κ jetzt noch von der benutzten Schallfrequenz abhängt (Dispersion); es bedeutet dabei λ die Wellenlänge, M das Molgewicht, T die absolute Temperatur, B den zweiten Virialkoeffizienten, R die Gaskonstante und p den Druck. Nach Möglichkeit wird $T = T^*$ gewählt; auf kleine Temperaturdifferenzen von etwa 0.01° muß jedoch, um die gewünschte Genauigkeit zu erzielen, jetzt schon geachtet werden. Aus κ kann dann in bekannter Weise die Molwärme C_v erhalten werden:

$$C_{v\nu} = \frac{R + 2 \frac{dB}{dT} \cdot p}{\kappa_\nu - 1}. \quad (2)$$

Die Reduktion der Molwärme auf den Druck Null liefert

$$C_{v\nu}^0 = C_{v\nu} + \left(2 \frac{dB}{dT} + T \frac{d^2B}{dT^2} \right) \cdot p, \quad (3)$$

woraus sich durch Subtraktion des temperaturunabhängigen Anteils der Molwärme $C_{v,\infty}$ ($5/2 R$ bzw. $6/2 R$) der Teil der Schwingungswärme ergibt, der bei der betreffenden Frequenz überhaupt noch angeregt wird.

$$C_{s\nu}^0 = C_{v\nu}^0 - C_{v,\infty}. \quad (4)$$

($C_{v,\infty}$ ist auch derjenige Teil der auf den Druck Null reduzierten Molwärme, der bei sehr hoher Frequenz allein übrig bleibt).

Aus dem so durch die Messung erhaltenen Wert von $C_{s\nu}^0$ kann man jetzt ebenso, wie dies früher unter Zugrundelegung der Normalgestalt der Dispersionskurve geschehen ist, die Größe $\beta\omega$ berechnen, wo β die Relaxationszeit und ω die Kreisfrequenz ist, und zwar gilt¹⁾:

$$\beta\omega = 2\pi\nu \cdot \beta = \sqrt{\frac{C_v^0}{C_{v,\infty}}} \cdot \sqrt{\frac{C_s - C_{s\nu}^0}{C_{s\nu}^0}} \quad (5)$$

Darin bedeutet C_v^0 die statisch gemessene auf $p=0$ reduzierte Molwärme und C_s die völlig angeregte Schwingungswärme des Gases. Bei Kenntnis der Frequenz des Ultraschallgebers gewinnt man dann sofort die Relaxationszeit β . Die so gewonnenen β -Werte hängen noch stark vom Druck des Versuchsgases ab, da die Energieüber-

¹⁾ Z. B. gilt nach Gleichung (13a) und (16) in der Arbeit VII für die normale Dispersion

$$\frac{C_v^0 + \beta^2 \omega^2 C_{v,\infty}^2}{C_v^0 + \beta^2 \omega^2 C_{v,\infty}} = \frac{(C_{v,\infty} + C_s)^2 + \beta^2 \omega^2 C_{v,\infty}^2}{(C_{v,\infty} + C_s) + \beta^2 \omega^2 C_{v,\infty}} = C_{v\nu}^0 = C_{v,\infty} + C_{s\nu}^0,$$

woraus sich durch Auflösen nach $\beta\omega$ sofort Gleichung (5) des Textes ergibt.

tragung von der Translationsbewegung auf die Normalschwingungen des Gases durch molekulare Stöße erfolgt, deren Zahl für eine herausgegriffene Molekel proportional mit p ansteigt. Charakteristisch für die Energieübertragung ist also weniger die Zeit β als vielmehr die Stoßzahl, die eine Molekel in dieser Zeit erleidet; es ist darum, um vergleichbare β -Werte zu erhalten, üblich, diesen auf den Druck von 1 Atm. zu beziehen, was einfach durch Multiplikation von β mit dem jeweiligen Druck (gemessen in Atmosphären) geschieht. Die so erhaltenen Werte seien mit β_1 bezeichnet; sie sollten, wenn nur eine Normalschwingung vorliegt, oder die Relaxationszeiten für sämtliche Normalschwingungen gleich sind, unabhängig vom Druck sein.

Hieraus geht hervor, daß man, um verschiedene Punkte auf der Dispersionskurve aufzunehmen, auch so vorgehen kann, daß man anstatt bei konstantem Druck die Frequenz zu ändern, bei gleicher Frequenz den Druck ändert, denn es kommt ja nur auf den Wert von $\beta\omega$ an, welcher Punkt der Dispersionskurve erreicht wird. Eine Verdoppelung des Druckes liefert also den gleichen C_{sv}^0 -Wert wie eine Verringerung der Frequenz auf die Hälfte. Da eine Frequenzänderung während einer Meßserie größere Schwierigkeiten bereitet als eine entsprechende Variation des Druckes, war in den früheren Arbeiten dieser Reihe gewöhnlich nur der Druck geändert worden; in der vorliegenden Arbeit wurden beide Größen geändert. Dies hatte folgenden Grund:

Mit einer Änderung des Druckes ändert sich nämlich auch die Zahl der VAN DER WAALSSchen Doppelmolekeln im Gase, womit gleichzeitig die Zahl der Zusammenstöße, die eine einfache Molekel mit Doppelmolekeln erfährt, variiert; wenn nun der Stoß mit einer Doppelmolekel wesentlich anders wirkt als zwei hintereinanderfolgende Stöße mit einfachen Molekeln, so sollte sich das darin bemerkbar machen, daß eine Frequenzänderung bei konstantem Druck, wobei die Zahl der Doppelmolekeln nicht betroffen wird, einen etwas anderen Effekt mit sich bringt als die entsprechende Druckänderung bei konstanter Frequenz. Diese Frage konnte so mit untersucht werden.

Beim Vorliegen mehrerer Normalschwingungen kann der β_1 -Wert jedoch nicht mehr druck- bzw. frequenzunabhängig sein, weil ja kleine Abweichungen von der normalen Dispersionskurve auftreten, die β_1 -Werte besitzen dann, wie in der Arbeit von SCHÄFER näher ausgeführt wurde, einen allerdings meist geringfügigen Gang, aus dem

man dann die für die einzelnen Normalschwingungen charakteristischen β -Werte berechnen kann; wie dies im einzelnen geschieht, ist in der Arbeit VII an Hand eines Beispiels ausführlich beschrieben worden und braucht darum an dieser Stelle nicht wiederholt zu werden.

β) Einzelheiten der Apparatur.

Die zur Wellenlängenmessung verwandte Apparatur war die gleiche, die in IV benutzt und dort schon beschrieben wurde. Als Schallstrahler diente ein Piezoquarz Q (Abb. 1) von etwa 200 kHz

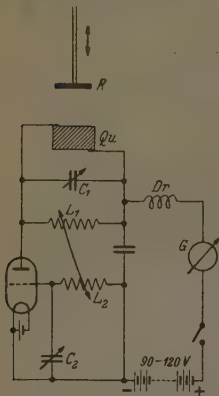


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung.

(bzw. 600 kHz), dessen Stirnflächen mit einer sehr dünnen, gleichmäßigen Platinschicht überzogen waren, auf der die elektrischen Zuleitungen zum Hochfrequenzsender (kleine Streifen aus Aluminiumfolie) am Rande des Quarzes aufgekittet waren. Dem Quarz gegenüber befand sich ein durch eine Mikrometerschraube bewegliche Reflektorplatte R , deren Abstand vom Quarz auf einer an die Schraube angeschlossenen Registriertrommel ermittelt werden konnte. Die Ausbildung stehender Schallwellen zwischen Quarz und Reflektor, die sich jedesmal bei einer Verschiebung des Reflektors um eine halbe Wellenlänge wiederholt, konnte direkt durch Verfolgung des Anodenstromes im Sendekreis beobachtet werden, da in diesem Falle ein besonders hoher

Energiebetrag an das Gas abgeführt werden muß, was eine Abnahme des Anodenstromes zur Folge hat. Durch äußerst genaue Justierung des Reflektors gelang es, so ausgeprägt scharfe Minima des Anodenstromes zu erhalten, daß die zugehörigen Reflektorstellungen mit einer genügenden Genauigkeit ermittelt werden konnten. Durch ein an der Registriertrommel angebrachtes Schreibgerät wurden die Stellungen der Mikrometerschraube, die den ausgezeichneten Reflektorstellungen entsprachen, aufgezeichnet, so daß die Auswertung der Wellenlänge dann direkt vorgenommen werden konnte.

Zur Abdichtung des eigentlichen Schallmeßraumes, die stets Schwierigkeiten bereitete, wurde im unteren wassergekühlten Teil eine Quecksilberdichtung eingebaut, wie in Abb. 2 dargestellt ist.

Die runde eiserne Grundplatte *A* war mit einer konzentrischen und einer exzentrischen konischen Bohrung versehen. In diese Bohrungen waren die beiden eisernen Durchführungsrohrstücke *C* eingepaßt, die von unten mit Schraubenmuttern festgezogen werden konnten. Durch die konzentrische Durchführung gingen die elektrischen Zuleitungen und die Thermoelementdrähte *D* zur Temperaturmessung, durch die exzentrische ging die in vertikaler Richtung bewegte Reflektorstange *E*. In die Grundplatte war ein sorgfältig eingeschliffener Hahn *F* eingeschweißt, an den mit Druckschlauch das Niveaugefäß *G* angesetzt war. *B* bezeichnet den aufschraubbaren druckfesten Außenmantel, *H* den gläsernen Trägerkörper für den Quarz, der über die Durchführungsrohre geschoben und auf die Grundplatte mit Siegelack aufgekittet wurde. Durch den Hahn konnte das als Dichtungsmittel dienende Quecksilber abgelassen werden. Zum Abdichten wurde durch Einstellen des Niveaugefäßes das Quecksilber etwa 5 cm hoch in den Schallmeßraum eingelassen und dann der Hahn geschlossen. Auf diese Weise gelang es mühelos, die Apparatur hochvakuum- und druckdicht abzuschließen.

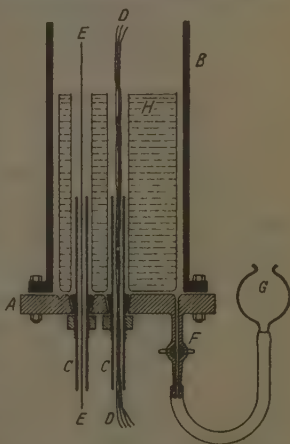


Abb. 2. Unterer Teil der Apparatur mit Hg-Dichtung.

γ) Genauigkeit der Messungen.

Da die Resultate wesentlich von der Genauigkeit abhängen, mit der die β_I -Werte ermittelt werden können, ist es erforderlich, die Größe der Meßfehler einer eingehenderen Betrachtung zu unterziehen. Direkt gemessen werden die Wellenlänge λ und λ^* , die Temperaturen T und T^* sowie die Drucke p und p^* ; Gleichung (1) zeigt, daß von diesen Größen die Drucke nur in die Korrektionsglieder eingehen, bei der Ermittlung von α , kommt es demnach nicht so sehr auf eine genaue Ermittlung dieser Werte an, obwohl es natürlich keine Schwierigkeit bereitete, die Drucke bis auf Bruchteile eines Promille genau abzulesen. Die Temperaturen und ihre Schwankungen wurden auf

0'01° genau beobachtet, so daß diese Größen sicher auf $1/10^0/_{00}$ genau sind. Wesentlich für den Fehler von κ_v ist jetzt nur die Genauigkeit, mit der λ gemessen werden kann. Der mittlere Fehler von λ betrug etwa $1/2^0/_{00}$, so daß also λ^2 um $1^0/_{00}$ und λ^2/λ^{*2} um etwa $1^{1/2}{}^0/_{00}$ fehlerhaft sein wird. Da dieser Fehler von allen der größte ist, fällt er praktisch allein ins Gewicht, die anderen in (1) auftretenden Größen wie M und M^* können als äußerst genau bekannt angesehen werden, so daß κ_v ebenfalls mit einem Fehler von $1^{1/2}{}^0/_{00}$ behaftet sein wird. Der Virialkoeffizient B des Versuchsgases muß natürlich auf etwa 1% genau bekannt sein, da sonst κ_v einen systematischen Fehler bekommt; es genügt bei höheren Ansprüchen daher i. a. nicht, den Virialkoeffizient aus dem Theorem der korrespondierenden Zustände zu berechnen.

Um diese Genauigkeit der Wellenlängenmessung zu erhalten, reichte es nicht aus, aus den einzelnen Marken der Registriertrommel, die den Minima des Anodenstromes entsprachen, durch Mittlung die Wellenlänge zu ermitteln, es war vielmehr erforderlich, jedesmal eine Ausgleichung nach der Methode der kleinsten Quadrate für bedingte Beobachtungen vorzunehmen, denn die Stellen der Minima müssen ja, wenn man sie gegen die Ordnung der Reflexionen aufträgt, eine gerade Linie ergeben, deren Neigung unmittelbar die halbe Wellenlänge liefert. Die Ausgleichsrechnung ergibt dann einen kleineren mittleren Fehler als beim gewöhnlichen Mitteln. Der Fehler von C_{v_v} wird nach Gleichung (2), wenn wir mit einem mittleren Fehler von $1^{1/2}{}^0/_{00}$ von κ_v rechnen, etwa $1/2^0/_{00}$ betragen, denn $(\kappa_v - 1)$ im Nenner von Gleichung (2) ist bei den untersuchten Gasen etwa viermal kleiner als κ_v , so daß der prozentuale Fehler dementsprechend größer wird. Der mittlere Fehler von C_{v_v} und damit auch der von $C_{v_v}^0$ und $C_{s_v}^0$ beträgt, da C_v fast durchweg in der Nähe von 6 cal lag, etwa 0'03 cal, denn die Umrechnung von C_{v_v} auf $C_{v_v}^0$ ist nur eine Korrekektionsgröße, die bei Kenntnis der Virialkoeffizienten wesentlich genauer als bis auf 0'03 cal bestimmt werden kann.

Die Ermittlung des β -Wertes aus Gleichung (5) führt jetzt zu größeren prozentualen Fehlern, da Gleichung (5) gegenüber kleinen Änderungen von $C_{s_v}^0$ sehr empfindlich ist. Wenn C_s etwa 2 cal beträgt und $C_{s_v}^0$ etwa halb so groß ist wie C_s , so wird $C_s - C_{s_v}^0$ ebenso wie $C_{s_v}^0$ um 3% fehlerhaft, da diese Fehler aber bei der Bildung des Quotienten unter der Wurzel in (5) beide in derselben Richtung wirken, beträgt der mittlere Fehler dieses Quotienten 6%; $\beta\omega$ und damit

auch β und β_I wird also, da ω und $C_{\infty}^0/C_{v,\infty}$ als hinreichend genau bekannt angesehen werden können, einen mittleren Fehler von 3% besitzen. Diese letzte Abschätzung gilt aber nur, wenn wir uns mitten im Dispersionsgebiet befinden; wenn C_s^0 sehr klein ist oder in der Nähe von C_s gelegen ist, so muß mit einem größeren mittleren Fehler von β gerechnet werden. Die später erhaltenen Gänge der β_I -Werte sind jedoch wieder genauer, da zu ihrer Ermittlung mehrere bei verschiedenen Drucken gemessene β_I -Werte herangezogen werden. Bei der Diskussion der Versuchsergebnisse ist der Größe der Versuchsfehler also immer besondere Beachtung zu schenken.

d) Reinigung der Versuchsgase.

Die zur Messung benutzten Gase: Kohlendioxyd, Stickoxydul, Ammoniak und Dimethylläther wurden Stahlflaschen entnommen und in folgender Weise gereinigt.

Kohlendioxyd wurde langsam durch einen Turm mit trockenem Natriumbicarbonat geleitet, ging von da durch zwei enge mit Glaswolle gefüllte Fallen, in denen etwa vorhandenes Wasser bei der Temperatur der festen Kohlensäure ausgefroren wurde. Schließlich wurde die so gereinigte Kohlensäure in eine mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrier tasche kondensiert. Durch mehrfaches Umdestillieren und scharfes Abpumpen der ersten Anteile wurden noch alle nicht kondensierbaren Gase entfernt und dann die Kohlensäure in die Vorratskolben destilliert.

Stickoxydul wurde durch Schraubenwaschflaschen mit Ferrosulfatlösung, Kalilauge und konzentrierter Schwefelsäure geleitet, danach wie oben angegeben durch Tiefkühlung vom Wasserdampf befreit und mehrfach umdestilliert.

Ammoniak wurde durch ein etwa 10 cm langes Wattefilter und einen Turm mit fester Kalilauge geleitet und in eine teilweise mit festem Bariumoxyd gefüllte Ausfrier tasche kondensiert, um den Wasserdampf zu binden. Durch mehrfaches Umdestillieren und scharfes Abpumpen wurden nicht kondensierbare Gase entfernt.

Dimethylläther wurde zur Trocknung über Phosphor pentoxyd geleitet und mehrfach umdestilliert unter Abpumpen der ersten Anteile.

e) Ausführung der Messungen.

Aus dem auf S. 78 Gesagten geht bereits hervor, in welcher Weise die zur Aufnahme der Dispersion einzig notwendige Wellenlängenmessung vorgenommen wurde und auf welche Einzelheiten zur Erzielung der gewünschten Genauigkeit geachtet werden mußte. Die zur Messung verwendeten Versuchsgase wurden unmittelbar vor der Messung noch einmal umdestilliert und aus einer druckfesten Falle in die Apparatur verdampft bis der gewünschte Druck p erreicht war. Die für eine Meßserie (Beobachtungen bei verschiedenen Drucken aber gleicher Temperatur und Frequenz) benutzte Gasfüllung wurde nicht noch einmal benutzt, sondern weggepumpt. Die Einstellung der

jeweiligen Temperatur geschah bei Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur mit einem besonders verfertigten elektrischen Ofen, der durch Akkubatterien geheizt wurde, und über den Mantel, der den Schallmeßraum umschloß gesteckt wurde; bei tieferen Temperaturen fanden Temperaturbäder aus Wasser, Eis bzw. Kohlensäure — Methylalkohol Verwendung. Die Schallfrequenz des Piezoquarzes konnte direkt aus der gemessenen Wellenlänge im Vergleichsgas (Luft) und der als bekannt anzusehenden Schallgeschwindigkeit des Vergleichsgases aus der Beziehung $U^* = \lambda^* \cdot \nu$ ermittelt werden.

Eine vollständige Auswertung einer Dispersionsmessung (bestehend aus vier Einzelmessungen) mit Hilfe der Gleichungen (1) bis (5) zeigt Tabelle 1 und 2. Tabelle 1 gibt dabei eine Bestimmung einer Wellenlänge aus den einzelnen den Anodenstromminima entsprechenden Reflektorstellungen nach der Methode der kleinsten Quadrate wieder¹⁾. Bei jedem Druck wurde die Wellenlänge zweimal bestimmt, das eine Mal bei mit der Zeit zunehmendem Abstand des Reflektors vom Quarz und das andere Mal bei abnehmendem Reflektorabstände. Aus beiden Resultaten wurde dann das Mittel gewonnen.

Tabelle 2 enthält neben den so ermittelten Wellenlängen die sich aus (1), (4) und (5) direkt ergebenden Werte von κ_r , C_{gr}^0 und β , sowie den Wert $\beta_1 = \beta \cdot p$. An dem Kopf der Tabelle sind die zur Auswertung erforderlichen Meßdaten des Vergleichsgases angegeben.

Tabelle 1. Beobachtungsergebnisse einer bestimmten Meßreihe bei konstanten Versuchsbedingungen.

Nummer ν des Anodenstrom- minimums.	Reflektor- stellung y_r (in mm)	Nummer ν des Anodenstrom- minimums	Reflektor- stellung y_r (in mm)
0	0.726	6	4.653
1	1.394	7	5.320
2	2.046	8	5.964
3	2.688	9	6.615
4	3.358	10	7.282
5	4.004	11	7.427
		12	8.582

$$\text{Wellenlänge: } \lambda = \left(\sum \nu \cdot y_r - 6 \cdot \sum y_r \right) : \frac{12 \cdot 13 \cdot 14}{24} = 1.308_3 \text{ mm.}$$

¹⁾ Betreffs der angegebenen Formeln zur Ausgleichung bedingter Beobachtungen nach der Methode der kleinsten Quadrate siehe z. B. RUNGE und KÖNIG, Numerisches Rechnen, § 18. Berlin 1924.

$$\text{Mittlerer Fehler: } m_i = 2 \sqrt{\frac{\sum y_i^2 - \frac{1}{n} \left(\sum y_i \right)^2}{n-1}} = 0.0011,$$

$$\text{mit } n = \left(\frac{1}{13} \sum y_i - \frac{1}{4} \cdot 12 \right) = 0.733.$$

Tabelle 2. Auswertung einer Meßreihe.

Vergleichsmessung. Luft: $p^* = 0.967$ Atm. $\lambda^* = 1.7052$ mm. $\nu = 201.1$ kHz. $T^* = 292.20^\circ \text{ K}$. $B^* = -8.7 \text{ cm}^3$. $\alpha_\nu = 1.4022$. N_2O : $T = 292.00^\circ \text{ K}$. $B = -161.7 \text{ cm}^3$. $dB/dT = +1.103 \text{ cm}^3/\text{Grad}$. $d^2B/dT^2 = -0.107 \text{ cm}^3/\text{Grad}^2$. $C_{\nu, \text{ex}} = 4.965 \text{ cal}$. $C_{\nu, \text{int}} = 2.220 \text{ cal}$. $\nu = 201.1$ kHz.

p (Atm)	λ (mm)	α_ν	$C_{\nu, \text{ex}}^0$ (cal)	$\beta \cdot 10^6 \text{ sec}$	$\beta_1 \cdot 10^6 \text{ sec}$
2.657	1.308 ₈	1.302 ₀	2.02 ₁	0.29 ₉	0.79 ₅
1.788	1.318 ₁	1.305 ₇	1.80 ₃	0.45 ₈	0.81 ₉
0.980	1.337 ₉	1.329 ₅	1.20 ₀	0.87 ₉	0.86 ₁
0.671	1.352 ₃	1.352 ₁	0.76 ₂	1.31 ₈	0.88 ₁

II. Ergebnisse der Dispersionsmessungen.

a) Kohlendioxyd.

Die Ergebnisse der an CO_2 zwischen 0° und 90° C ausgeführten Messungen sind in Tabelle 3 enthalten. Bei der Berechnung wurde der zweite Virialkoeffizient aus der Formel

$$B = 27.5 - \frac{66.40 \cdot 10^4}{T^{1.5}} - \frac{28.63 \cdot 10^{11}}{T^{4.5}} \quad (\text{cm}^3/\text{Mol})$$

entnommen, die aus den experimentell von SCHÄFER¹⁾ bei tiefen Temperaturen und von MAAS und COOPER²⁾ bei hohen Temperaturen bestimmten Virialkoeffizienten neu berechnet wurde.

Tabelle 3. Dispersionsmessungen der Kohlensäure im Temperaturgebiet zwischen 0° und 90° C .

Lfd. Nr.	p in Atm.	λ^0 in mm ²	α_ν	$C_{\nu, \text{ex}}^0$ in cal	$\beta_1 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$	$\beta_1 \cdot 10^6$ ausgeglichene Werte ³⁾
$T = 276.00^\circ \text{ abs.}$ $\nu = 201.5 \text{ kHz.}$ ($C_0 = 1.686 \text{ cal.}$)						
1	2.759	1.7397	1.4042	0.228	6.38	6.42
2	1.987	1.7596	1.4055	0.133	6.21	6.18
3	1.024	1.7811	1.4049	0.044	5.72	5.83
4	0.687	1.7880	1.4041	0.020	5.81	5.72

¹⁾ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 85. ²⁾ MAAS und COOPER, Canad. J. Res. **4** (1931) 283 und 495. ³⁾ Vgl. hierzu S. 90/91.

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Lfd. Nr.	p in Atm.	λ^2 in mm ²	α_ν	C_{ν}^0 in cal	$\beta_I \cdot 10^{+6}$ sec	$\beta_I \cdot 10^6$ ausgeglichene Werte
$T = 294.40^\circ$ abs. $\nu = 200.3$ kHz. ($C_g = 1.907$ cal.)						
5	2.872	1.8841	1.3933	0.330	5.84	6.01
6	1.934	1.9091	1.3989	0.177	5.65	5.56
7	1.066	1.9309	1.4020	0.064	5.34	5.22
8	0.716	1.9381	1.4021	0.035	4.93	5.04
$T = 363.20^\circ$ abs. $\nu = 200.1$ kHz. ($C_g = 2.602$ cal.)						
9	2.867	2.3021	1.3635	0.651	4.87	4.78
10	1.965	2.3311	1.3741	0.444	4.23	4.38
11	0.992	2.3749	1.3929	0.138	4.12	3.98
12	0.658	2.3846	1.3962	0.079	3.64	3.86
$T = 363.20^\circ$ abs. $\nu = 593$ kHz. ($C_g = 2.602$ cal.)						
13	3.016	0.26919	1.3968	0.182	3.64	3.74
14	1.872	0.27147	1.4002	0.085	3.37	3.28
15	0.992	0.27291	1.4012	0.031	2.98	2.95
16	0.676	0.27351	1.4020	0.016	2.83	2.84

 β) Stickoxydul.

Beim Stickoxydul wurden die für die Auswertung der Messungen erforderlichen Virialkoeffizienten entsprechend den experimentellen Bestimmungen von JOHNSTON und WEIMER¹⁾ aus folgender neu berechneten Formel entnommen:

$$B = 32 - \frac{88.80 \cdot 10^4}{T^{1.5}} - \frac{6.71 \cdot 10^9}{T^{3.5}} \text{ (cm}^3/\text{Mol.)}$$

Die unmittelbaren Resultate der Einzelmessungen im Temperaturgebiet zwischen -55° bis $+70^\circ$ C finden wir in Tabelle 4.

Tabelle 4. β_I -Werte des N_2O zwischen -55° und $+70^\circ$ C.

Lfd. Nr.	p in Atm.	λ^2 in mm ²	α_ν	C_{ν}^0 in cal	$\beta_I \cdot 10^{+6}$ sec	$\beta_I \cdot 10^6$ ausgeglichene Werte
$T = 217.90^\circ$ abs. $\nu = 207$ kHz. ($C_g = 1.332$ cal.)						
17	2.939	1.2507	1.4379	0.727	2.32	2.30
18	2.126	1.2783	1.4283	0.522	2.29	2.30
19	1.030	1.3194	1.4205	0.176	2.29	2.30
20	0.684	1.3311	1.4168	0.080	2.35	2.30

¹⁾ H. L. JOHNSTON und H. R. WEIMER, J. Amer. chem. Soc. 56, I (1934) 625.

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Lfd. Nr.	p in Atm.	λ^3 in mm ³	κ_v	C_{sv} in cal	$\beta_I \cdot 10^{+6}$ sec	$\beta_I \cdot 10^6$ ausgeglichene Werte
$T = 247.60^\circ$ abs. $\nu = 204.7$ kHz. ($C_s = 1.705$ cal.)						
21	3.076	1.4050	1.3499	1.341	1.45	1.46
22	1.949	1.4508	1.3577	0.975	1.52	1.50
23	0.975	1.5083	1.3806	0.434	1.50	1.52
24	0.668	1.5308	1.3916	0.226	1.54	1.54
$T = 276.00^\circ$ abs. $\nu = 201.6$ kHz. ($C_s = 2.042$ cal.)						
25	2.695	1.6182	1.3143	1.818	0.89	0.89
26	1.862	1.6446	1.3188	1.579	0.95	0.94
27	1.037	1.6924	1.3403	1.033	0.96	0.97
28	0.682	1.7308	1.3628	0.609	0.98	0.99
$T = 292.00^\circ$ abs. $\nu = 201$ kHz. ($C_s = 2.220$ cal.)						
29	2.657	1.7129	1.3020	2.021	0.80	0.79
30	1.788	1.7375	1.3057	1.803	0.82	0.83
31	0.980	1.7901	1.3295	1.200	0.86	0.86
32	0.671	1.8287	1.3521	0.762	0.88	0.88
$T = 346.30^\circ$ abs. $\nu = 200$ kHz. ($C_s = 2.778$ cal.)						
33	2.766	2.0703	1.2705	2.680	0.53	0.54
34	1.801	2.0914	1.2733	2.497	0.60	0.60
35	1.001	2.1365	1.2923	1.929	0.66	0.66
36	0.682	2.1816	1.3162	1.379	0.69	0.69
$T = 346.30^\circ$ abs. $\nu = 594$ kHz. ($C_s = 2.778$ cal.)						
37	3.124	0.23412	1.2919	2.153	0.56	0.58
38	1.853	0.24340	1.3292	1.231	0.70	0.68
39	1.007	0.25281	1.3711	0.464	0.75	0.76

 γ) Ammoniak.

Die Zustandsgrößen des NH_3 konnten aus einer Arbeit von CRAGOE¹⁾ entnommen werden. Als empirische Zustandsgleichung für NH_3 fand folgender vereinfachter Ausdruck Verwendung:

$$V = \frac{RT}{p} - \frac{A}{T^2} - \frac{Bp + C}{T^{11}} - E + Tf(p)$$

$$f(p) = (5.9556 - 528.45 p + 24.589 p^2 - 0.3538 p^3) \cdot 10^{-6}.$$

$$R = 4.8197, A = 3.40645 \cdot 10^8, B = 3.282 \cdot 10^{28}.$$

$$C = 3.6934 \cdot 10^{28}, E = 2.600.$$

¹⁾ CRAGOE, Refrig. Engng. 12, Nr. 5 (1925).

Bei Anwendung dieser Zustandsgleichung ist zu beachten, daß p in $m(Hg)$ und V in cm^3/g einzusetzen ist. Aus der Abweichung vom idealen Gasgesetz ergeben sich dann sofort die Virialkoeffizienten. Die Umrechnungen von C_{cr} auf C_{cr}^0 nimmt man am besten direkt an Hand der von CRAGOE (loc. cit.) angegebenen Tabellen vor, die es einem ersparen, die Ableitungen des zweiten Virialkoeffizienten zu diesem Zweck zu bestimmen. Die Schwingungswärme des Ammoniaks zeigt bereits bei den hier vorliegenden Temperaturen einen merklichen Einfluß der Anharmonizitätseffekte usw. Diese berücksichtigt man am besten dadurch, daß man C_s wieder direkt aus den CRAGOESchen Tabellen entnimmt.

Tabelle 5 bringt die Ergebnisse der verschiedenen Meßserien bei 40° und 100° C.

Tabelle 5. Dispersionsmessungen in NH_3 bei 40° und 100° C mit Frequenzen von 200 bzw. 600 kHz.

Lfd. Nr.	p in Atm.	λ^2 in mm^2	z_v	C_{cr}^0 in cal	$\beta_1 \cdot 10^{+6}$ sec	$\beta_1 \cdot 10^6$ ausgeglichene Werte
$T = 313.50^\circ$ abs. $\nu = 200$ kHz.						
$(C_s = 0.669 \text{ cal.})$						
40	2.959	4.8955	1.3324	0.632	0.59	0.64
41	1.895	4.9353	1.3231	0.601	0.53	0.52
42	0.988	4.9684	1.3169	0.530	0.43	0.44
43	0.604	5.0011	1.3200	0.381	0.44	0.41
$T = 313.50^\circ$ abs. $\nu = 600$ kHz.						
$(C_s = 0.669 \text{ cal.})$						
44	3.046	0.54500	1.2371	0.554	0.39	0.37 ₂
45	1.853	0.55007	1.3293	0.517	0.28	0.29 ₅
46	0.941	0.55532	1.3268	0.321	0.27	0.25 ₀
47	0.600	0.55750	1.3264	0.256	0.22	0.23 ₄
$T = 373.30^\circ$ abs. $\nu = 593$ kHz.						
$(C_s = 1.090 \text{ cal.})$						
48	3.009	0.65736	1.2990	1.047	0.18	0.17 ₂
49	1.784	0.65941	1.2933	1.033	0.12	0.13 ₃
50	0.968	0.66316	1.2942	0.911	0.12	0.11 ₂
51	0.567	0.66488	1.2944	0.857	0.09	0.10 ₂

δ) Dimethyläther.

Da beim Dimethyläther keine direkten Messungen des zweiten Virialkoeffizienten B vorlagen, wurde diese Größe aus den kritischen

Daten mittels der WOHLschen Zustandsgleichung¹⁾ berechnet. Mit $V_K = 170 \text{ cm}^3$, $T_K = 400.2^\circ \text{ K}$, $p_K = 52 \text{ Atm.}$ ergibt sich:

$$B = 170 \text{ cm}^3 \cdot \left[0.740 - 0.045 \cdot \frac{T}{400.2} - 1.50 \cdot \frac{400.2}{T} - 0.55 \left(\frac{400.2}{T} \right)^{3.27} \right],$$

also bei der Temperatur von 373.4° , bei der die Dispersionsmessung durchgeführt wurde: $B = -272 \text{ cm}^3$. Da hier C_s bereits wesentlich größer als $C_{v,\infty}$ ist und die $C_{s,r}^0$ -Werte bei unseren Versuchsbedingungen mitten auf der Dispersionskurve liegen, sind die β_1 -Werte nicht so stark empfindlich gegenüber einer Änderung des zweiten Virialkoeffizienten, weshalb den β_1 -Werten wohl die gleiche prozentuale Genauigkeit zukommen dürfte wie denen der Kohlensäure.

Tabelle 6.

Dispersionsmessungen in Dimethyläther bei 100° C und 200 kHz .

Lfd Nr.	p in Atm.	λ^2 in mm^2	α_p	$C_{s,r}^0$ in cal	$\beta_1 \cdot 10^6 \text{ sec}$	$\beta_1 10^6$ ausgeglichene Werte
$T = 373.40^\circ \text{ abs.} \quad \nu = 200 \text{ kHz.}$						
$(C_s = 10.109 \text{ cal.})$						
52	2.966	1.8393	1.1546	8.427	1.73	1.73
53	1.876	1.8781	1.1554	7.789	1.34	1.34
54	0.959	1.9436	1.1759	5.768	1.09	1.08
55	0.624	1.9935	1.1988	4.243	0.96	0.99

III. Diskussion der Ergebnisse.

a) Grundlagen der praktischen Durchführung der Bestimmung der einzelnen Relaxationszeiten.

Die uns verbleibende Aufgabe besteht in erster Linie darin, jetzt aus den beobachteten Gängen der β_1 -Werte die Relaxationszeiten für die einzelnen Normalschwingungen — wieder auf 1 Atm. Druck bezogen — zu berechnen. Diese Aufgabe wird dadurch erleichtert bzw. überhaupt möglich gemacht, daß bei den einzelnen Gasen praktisch nur zwei Normalschwingungen merklich angeregt sind; in welcher Weise in diesem Falle die Bestimmung der Relaxationszeiten der einzelnen Normalschwingungen vorzunehmen ist, wurde schon in der Arbeit von SCHÄFER (loc. cit.) an Hand eines Beispiels eingehend dargelegt, so daß es sich erübrigt, hier alle Einzelheiten der rechnerischen Durchführung zu wiederholen.

¹⁾ A. WOHL, Z. physik. Chem. 87 (1914) 1 und 99 (1921) 207.

Lediglich im Falle der einen am Dimethyläther vorgenommenen Messung ist bereits eine größere Zahl von Normalschwingungen angeregt, so daß die Berechnung der Relaxationszeiten für die einzelnen Normalschwingungen praktisch unmöglich gemacht wird. Dieses Gas soll darum im Rahmen der gegenwärtigen Diskussion nicht weiter quantitativ behandelt werden.

In Arbeit VI werden folgende Anregungsmechanismen als Grenzfälle für die Energieübertragung beim Vorhandensein von zwei Normalschwingungen behandelt:

I. Beide Schwingungen sind unabhängig voneinander direkt durch Stoß anregbar. (Die zugehörigen Einstell dauern werden mit β_1 und β_2 bezeichnet.)

II. Es wird nur eine Schwingung direkt durch Stoß angeregt, die dann ihre Energie an die zweite praktisch nicht direkt anregbare abgibt. Die Einstell dauern werden mit β_1 und $\beta_{1,2}$ bezeichnet.

In Wirklichkeit wird man mit einer Überlagerung der beiden Grenzfälle I und II rechnen müssen, jedoch ist anzunehmen, daß praktisch der eine Anregungsmechanismus überwiegt.

Von den in der Arbeit von SCHÄFER abgeleiteten quantitativen Beziehungen benötigt man zur Lösung der gestellten Aufgabe die folgenden:

Für den Anregungsmechanismus I:

$$C_{v,v}^0 = \frac{U^2 + W^2}{U}, \quad (6)$$

$$\left. \begin{aligned} U &= C_{v,\infty} + \frac{C_{s_1}}{1 + \beta_1^2 \omega^2} + \frac{C_{s_2}}{1 + \beta_2^2 \omega^2}, \\ W &= \frac{C_{s_1} \cdot \beta_1 \omega}{1 + \beta_1^2 \omega^2} + \frac{C_{s_2} \cdot \beta_2 \omega}{1 + \beta_2^2 \omega^2} \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

mit:

$$\omega = 2\pi\nu.$$

Für den Anregungsmechanismus II:

Es bleibt auch Beziehung (6) gültig, an Stelle von (7) treten aber folgende Ausdrücke:

$$\left. \begin{aligned} U &= C_{v,\infty} + \frac{C_{s_1}}{I} \cos \delta_1 + \frac{C_{s_2}}{I \sqrt{1 + \beta_{1,2}^2 \omega^2}} \cos (\delta_1 + \delta_{1,2}), \\ W &= \frac{C_{s_1}}{I} \sin \delta_1 + \frac{C_{s_2}}{I \sqrt{1 + \beta_{1,2}^2 \omega^2}} \sin (\delta_1 + \delta_{1,2}). \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Dabei bedeuten:

$$\left. \begin{aligned} I^2 &= U'^2 + W'^2 \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{W'}{U'}, \\ U' &= 1 + \frac{C_{s_2}}{C_{s_1}} \cdot \frac{\beta_1 \beta_{1,2} \omega^2}{1 + \beta_{1,2}^2 \omega^2}, \quad W' = \beta_1 \omega + \frac{C_{s_2}}{C_{s_1}} \cdot \frac{\beta_1 \omega}{1 + \beta_{1,2}^2 \omega^2} \\ \operatorname{tg} \delta_{1,2} &= \beta_{1,2} \cdot \omega. \end{aligned} \right\} \quad (II)$$

Die Festlegung des Verhältnisses $\beta_1:\beta_2$ bzw. $\beta_1:\beta_{1,2}$ geschieht dann durch Ausprobieren in der in Arbeit VI (loc. cit., S. 221) beschriebenen Weise bis der berechnete Gang der β_I -Werte mit dem beobachteten übereinstimmt, woraus sich dann sofort auch die β -Werte der einzelnen Normalschwingungen ergeben. Berechnet man sich nun für ein beliebig vorgegebenes Verhältnis der einzelnen Relaxationszeiten die Dispersionskurve, so findet man eine im ganzen länger gestreckte Gestalt als beim Vorliegen nur einer einzigen Relaxationszeit. Dies ist plausibel, da sich ja schon bei kleineren Frequenzen eine Abweichung des $C_{v_r}^0$ -Wertes vom statischen C_v^0 -Wert bemerkbar machen muß, als wenn nur die kleinere Relaxationszeit für den gesamten Energieübertragungsmechanismus maßgebend wäre; und umgekehrt macht sich die Abweichung des $C_{v_v}^0$ -Wertes von $C_{v,\infty}$ noch bei größeren Frequenzen bemerkbar, als wenn nur die größere Relaxationszeit maßgebend wäre. Für die mittleren Relaxationszeiten β_I bedeutet dies, daß stets mit wachsendem ν die β_I -Werte kleiner werden oder daß sie mit steigendem Druck zunehmen müssen. Wenn Abweichungen von diesem normalen Gang der β_I -Werte auftreten, so haben diese ihren Grund in sekundären Einflüssen individueller Natur, die einer besonderen Betrachtung bedürfen.

b) Die einzelnen Gase.

a) Kohlensäure.

Die genaueste Messung ist hier die bei $363,2^\circ\text{K}$ mit einer Quarzfrequenz von 200 kHz durchgeführte, die zunächst etwas eingehender analysiert werden soll. Wie Tabelle 2 lehrt, besitzt hierbei der Gang von β den erwarteten Verlauf. Es zeigt sich nun bei der numerischen Durchrechnung, daß die Größe des beobachteten Ganges durch den Anregungsmechanismus II bei keiner Wahl von $\beta_1:\beta_{1,2}$ dargestellt werden kann; dieser Mechanismus scheidet mithin aus. Um nun nach dem Mechanismus I den relativ großen Gang, der hier bei kleinen $C_{s_r}^0$ -Werten beobachtet wurde, erklären zu können, muß man annehmen, daß die Energieübertragung auf die Valenzschwingung der Kohlensäure rascher erfolgt als die auf die Knickschwingung, andernfalls müßte nämlich bei kleinen $C_{s_r}^0$ -Werten ein praktisch konstanter β_I -Wert vorliegen, da dann die Schwingungswärme in dem fraglichen Dispersionsgebiet praktisch nur durch die Knickschwingung und deren Anregung festgelegt wird. Mit einem Verhältnis der Relaxationszeiten $\beta_1:\beta_2=4,0:1$ gelingt es, den beobachteten Gang der β_I -Werte

darzustellen, wie aus der nachstehenden Tabelle 7 hervorgeht. Dabei sind entsprechend der Temperatur von $363^{\circ}2^{\circ}\text{K}$ die einzelnen Schwingungswärmen $C_{s_1} = 2.30\text{ cal}$, $C_{s_2} = 0.302\text{ cal}^1$). Diese enthält in den ersten beiden Spalten den Dispersionsbereich $1 \leq \beta_1 \leq 12$ bzw. $1/4 \leq \beta_2 \leq 3$. Die dritte und vierte Spalte enthalten die nach Gleichung (7) berechneten Größen U und W in vielfachen von $C_{v,\infty}$, aus denen man nach Gleichung (6) $C_{v,r}^0$ und durch Subtraktion von $C_{v,\infty}$ die in der fünften Spalte angegebenen $C_{s,r}^0$ -Werte errechnet, die sechste enthält dann die gemäß Gleichung (5) berechneten Werte von $\beta\omega$. Durch Division von $\beta_1\omega$ in $\beta\omega$ wurden dann die Zahlangaben der

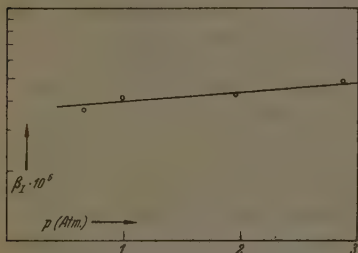


Abb. 3. Zur Bestimmung der ausgeglichenen β_1 -Werte.

letzten Spalte erhalten, die den Gang der β -Werte repräsentieren²⁾.

Davon, daß das gewählte Verhältnis $\beta_1 : \beta_2 = 4.0 : 1$ der Wirklichkeit entspricht, überzeugt man sich in folgender Weise: Wir zeichnen uns in logarithmischem Maßstab die in Tabelle 2 für die Temperatur von $363^{\circ}2^{\circ}\text{K}$ gemessenen β_1 -Werte in Abhängigkeit vom Druck auf — der loga-

rithmische Maßstab ist lediglich darum gewählt, weil die prozentualen Gänge, auf die es gemäß der letzten Spalte in Tabelle 6 ankommt, im logarithmischen Maßstab direkter erfaßt werden als in einem anderen — und erhalten innerhalb der Fehlergrenzen eine gerade Linie (Abb. 3). Als ausgeglichene β_1 -Werte nehmen wir nun die Werte, die wir auf dieser Geraden abgreifen und die in den Tabellen 2 bis 5 in der letzten Spalte enthalten sind. Dividieren wir nun den so ermittelten β -Wert für 1 Atm. Druck durch den entsprechenden Wert von $\beta : \beta_1$ in Tabelle 7, so erhalten wir den Wert von β_1 (bezogen auf 1 Atm.), der jetzt natürlich keinen Gang mehr

¹⁾ Die dritte Schwingung, die großordnungsmäßig stark hinter der zweiten zurücktritt, ist hier der Einfachheit halber auf C_{s_1} und C_{s_2} aufgeteilt. Wie schon in Arbeit VII mitgeteilt wurde, ist die spezielle Art dieser Aufteilung von nebensächlicher Bedeutung. ²⁾ Eine Umrechnung auf den Druck $p=1$ ist hierbei nicht erforderlich, da wir in der Anlage der Tabelle 6 direkt von einer Variation der Größen $\beta_1 \cdot \omega$ und $\beta_2 \cdot \omega$ ausgegangen sind.

aufweisen darf. Die C_{β}^0 -Werte der 363.2° -Messungen in Tabelle 6 sind nun 0.651, 0.444, 0.138 und 0.079 cal. Diesen entsprechen nach Tabelle 7, wie man durch Interpolation leicht findet, die Werte 0.83₅, 0.77, 0.68 und 0.66₃ des Verhältnisses β_1/β_1 . Die erwähnte Division liefert:

$$\beta_1 = \frac{4.78 \cdot 10^{-6}}{0.83_5} = 5.72 \cdot 10^{-6} \text{ sec} \quad \text{bzw.} \quad \beta_1 = \frac{4.38 \cdot 10^{-6}}{0.77} = 5.69 \cdot 10^{-6} \text{ sec}$$

bzw.

$$\beta_1 = \frac{3.98 \cdot 10^{-6}}{0.68} = 5.85 \cdot 10^{-6} \text{ sec} \quad \text{bzw.} \quad \beta_1 = \frac{3.86 \cdot 10^{-6}}{0.66_3} = 5.82 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

Man erhält also in der Tat mit dem angegebenen Verhältnis von $\beta_1:\beta_2$ einen innerhalb der Fehlergrenzen des Experiments konstanten β_1 -Wert, der, da wir den Messungen bei hohen Drucken ein größeres Gewicht beilegen müssen, in der Nähe von $5.7_5 \cdot 10^{-6}$ sec liegt.

Wir finden somit:

$$T = 363.2^\circ \text{ K: } \beta_1 = 5.7_5 \cdot 10^{-6} \text{ sec, } \beta_2 = \frac{1}{4} \cdot \beta_1 = 1.4_4 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

Tabelle 7. Bestimmung des Ganges der β -Werte für CO_2 bei 363.2° K nach Anregungsmechanismus I.

β_1	β_2	$\frac{U}{C_{\beta, \infty}}$	$\frac{W}{C_{\beta, \infty}}$	C_{β}^0	$\beta \omega$	$\frac{\beta}{\beta_1}$
1	0.25	1.289	0.246	1.660	0.930	0.930
2	0.50	1.141	0.210	0.880	1.730	0.865
3	0.75	1.085	0.168	0.527	2.455	0.818
4	1.00	1.0576	0.1395	0.377	3.00	0.750
5	1.25	1.0415	0.1186	0.273	3.62	0.723
6	1.50	1.0310	0.1032	0.213	4.14	0.690
8	2.00	1.0193	0.0812	0.128	5.43	0.680
12	3.00	1.0093	0.0566	0.0615	7.93	0.661

Der Vollständigkeit halber sei noch kurz an Hand der Tabelle 8 gezeigt, daß man bei Verwendung des Anregungsmechanismus II immer nur sehr kleine Gänge erhält. Das in Tabelle 8 gewählte Verhältnis $\beta_1:\beta_{1,2} = 1:1$ liefert dabei noch relativ große Gänge¹⁾.

Tabelle 8. Bestimmung des Ganges der β -Werte für CO_2 bei 363.2° abs. nach Anregungsmechanismus II.

β_1	$\beta_{1,2}$	$\frac{U}{C_{\beta, \infty}}$	$\frac{W}{C_{\beta, \infty}}$	C_{β}^0	$\beta \omega$	$\frac{\beta}{\beta_1}$
1	1	1.2167	0.2452	1.321	1.214	1.214
2	2	1.0874	0.1840	0.589	2.285	1.143
4	4	1.0267	0.1083	0.182	4.505	1.126

¹⁾ Es sei noch einmal darauf hingewiesen, daß $\beta_{12}:\beta_1 \rightarrow 0$ beim Anregungsmechanismus II bedeutet, daß sich die zweite Schwingung ebenso rasch einstellt wie die erste, daß man also nur in diesem Falle keinen Gang beobachtet.

In derselben Weise finden wir für die bei 294.3° K und 200 kHz ausgeführte Dispersionsmessung, daß der Gang der β_{I} -Werte durch ein Verhältnis $\beta_1:\beta_2=4.5:1$ darstellbar ist, es ergibt sich

$$\beta_1 = 6.8_8 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

$$\beta_2 = 1.5_3 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

Die Messung bei 276° K weist bereits größere experimentelle Fehler auf, da die $C_{s,\nu}^0$ -Werte bereits sehr klein sind. Man findet nach einer analogen Rechnung $\beta_1:\beta_2=4.5:1$. Es folgt dann:

$$\beta_1 = 7.2 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

$$\beta_2 = 1.6 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

Wie schon auf S. 77 bemerkt wurde, bringt eine Verminderung des Druckes nur dann den gleichen Effekt für die Schalldispersion hervor, wie eine entsprechende Erhöhung der Frequenz, wenn die Stöße mit Doppelmolekeln oder kurz gesagt die Dreierstöße ebenso wirken wie zwei hintereinanderfolgende Zweierstöße. Die beiden Messungen bei 363° , bei 200 bzw. 600 kHz liefern nun bei der höheren Frequenz und dem dreifachen Druck nicht genau denselben β_{I} -Wert wie bei der niedrigen Frequenz und einfachem Druck. Es ist noch festzustellen, ob dieser Effekt dahin zu deuten ist, daß Dreierstöße etwa eine Verringerung der Einstellzeiten gegenüber zwei Doppelstößen mit sich bringen, oder ob diese Abweichung noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Die berechneten $C_{s,\nu}^0$ -Werte sind nun bei 3 atm. Druck und $\nu = 600 \text{ kHz}$ und bei 1 atm. Druck und $\nu = 200 \text{ kHz}$ nach Tabelle 2 0.18 cal bzw. 0.14 cal . Der mittlere Fehler der einzelnen $C_{s,\nu}^0$ -Werte beträgt nun nach unserer Fehlerabschätzung von S. 80 0.03 cal , so daß die Abweichung der beiden angegebenen $C_{s,\nu}^0$ -Werte voneinander noch innerhalb dieser Fehler liegt. Ein merklicher Einfluß der Dreierstöße oder der Stöße mit Doppelmolekeln ist bei der Kohlensäure also nicht feststellbar.

Da die Minima des Anodenstromes bei hohem Druck wegen der dann stärkeren Schallabsorption im Gase schärfer ausgeprägt und mithin besser zu messen sind, ist anzunehmen, daß der Messung bei 3 atm. Druck und 600 kHz ein etwas größeres Gewicht zuzumessen ist als der bei 200 kHz und 1 atm. Druck . Die Bestimmung von β_1 und β_2 unter Zugrundelegung der bei 600 bzw. 200 kHz bei $3 \text{ atm. gemessenen}$ β_{I} -Werte liefert $\beta_1:\beta_2=5.4:1$ und daraus

$$\beta_1 = 6.1 \cdot 10^{-6} \text{ sec, } \beta_2 = 1.1_3 \cdot 10^{-6} \text{ sec.}$$

Mit diesem β_{I} - und β_{II} -Werte lassen sich auch die beiden Meßpunkte

bei 2 Atm. der Messungen mit $\nu = 200$ bzw. 600 kHz befriedigend darstellen, ein weiterer Hinweis dafür, daß die Frequenzänderung bei der Kohlensäure, soweit dies hier experimentell feststellbar ist, auf dasselbe hinausläuft wie die entsprechende Druckänderung. Der soeben erhaltene β_1 -Wert unterscheidet sich von dem früheren ($5.75 \cdot 10^{-6}$) nur um wenige Prozent, der β_2 -Wert weist dagegen eine größere Abweichung auf, dies liegt daran, daß das Verhältnis $\beta_1:\beta_2$ relativ empfindlich gegen kleine Gangänderungen ist. Aus beiden Messungen — der bei 600 und der bei 200 kHz — zusammen wird man als wahrscheinlichste Werte für β_1 und β_2 , indem man den zuletzt bestimmten ein größeres Gewicht beilegt, etwa $\beta_1 = 6.0 \cdot 10^{-6}$ und $\beta_2 = 1.2 \cdot 10^{-6}$ annehmen¹⁾).

Die Tatsache, daß bei der Kohlensäure der Anregungsmechanismus II ausscheidet, erscheint insofern plausibel, als ja bei diesem Mechanismus eine stärkere Kopplung der einzelnen Normalschwingungen aneinander — etwa durch Anharmonizitätsglieder — vorausgesetzt werden muß, bei der Kohlensäure aber diese Kopplung zwischen der Valenz- und der Knickschwingung aus dem Grunde besonders klein sein wird, weil die Knickschwingung senkrecht zur Valenzschwingung erfolgt. Die Schwingungsanregung der Valenzschwingung erfolgt wahrscheinlich aus dem Grunde leichter als die der Knickschwingung, weil die Annäherung einer zweiten CO_2 -Molekel längs der Molekülachse bis zu Abständen, in denen eine Beeinflussung der inneren Schwingungen stattfinden kann, wohl aus ähnlichen Gründen leichter erfolgt, aus denen die Annäherung eines H -Atoms an eine H_2 -Molekel bei einer Austauschreaktion auch vorzugsweise aus der Achsenrichtung der H_2 -Molekel stattfindet. Die Temperaturabhängigkeit der β_2 -Werte, die ja die Energie der Hemmung beim molekularen Stoß (eine Art Aktivierungsenergie) widerspiegelt, ist aus dem gleichen Grunde geringer als die Temperaturabhängigkeit von β_1 .

Nach tieferen Temperaturen zu zeigt sich bei der Kohlensäure eine deutliche Abnahme der Gänge der β_1 -Werte, ganz wie sie in der Arbeit VII gefordert wird, weil ja bei tiefen Temperaturen nur noch

¹⁾ Wenn man die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen β_1 - und β_2 -Werte miteinander vergleichen will, so wird man nur die zuerst erwähnten Zahlen heranziehen, da diese alle aus den bei einer Frequenz gemessenen β_1 -Werten hergeleitet sind und sich daher irgendein systematischer Fehler bei ihrem Vergleich nicht so sehr bemerkbar machen dürfte.

praktisch eine Normalschwingung ins Gewicht fällt und für diese nur eine Relaxationszeit maßgebend ist. Bei der Kohlensäure ließen sich die Dispersionsmessungen jedoch nicht bis zu solch niedrigen Temperaturen verfolgen, daß der Gang der β_I -Werte zum Verschwinden kam, weil die $C_{s,v}^0$ -Werte dann so klein werden, daß die Meßfehler eine sichere Bestimmung der mittleren Relaxationszeiten β_I nicht mehr gestatten.

β) Ammoniak.

Die mittleren Fehler der β_I -Werte beim Ammoniak sind größer als beim CO_2 , weil die Schwingungswärme des Ammoniaks im untersuchten Temperaturgebiet wesentlich kleiner ist als bei der Kohlensäure und die $C_{s,v}^0$ -Werte bei höheren Drucken, bei denen die Anodenstromminima besonders gut zu beobachten sind, in der Nähe von C_s liegen, so daß $C_s - C_s^0$ in Gleichung (5) mit einem großen prozentualen Fehler behaftet ist. Die bei 313° K ausgeführten Dispersionsmessungen sind hier die genaueren, da bei diesen $C_s - C_{s,v}^0$ größere Werte besitzt.

Die Gänge der mittleren Relaxationszeiten sind beim Ammoniak sehr groß, was zum Teil daran liegt, daß beim Ammoniak die zweite Normalschwingung im Verhältnis zur ersten größer als beim CO_2 ist; die dritte und vierte Schwingung fallen auch hier nicht merklich ins Gewicht. Eine eindeutige Aussage, welcher Anregungsmechanismus beim Ammoniak vorzugsweise vorliegt, ist hier nicht möglich, da zu dieser Aussage genauere Messungen notwendig sind.

Unter Annahme des Anregungsmechanismus I findet man bei der bei 313° K und 600 kHz erfolgten Dispersionsmessung $\beta_1 : \beta_2 = 1 : 6$, es muß sich also beim Ammoniak die langsamere Normalschwingung schneller aufs thermische Gleichgewicht einstellen als die schnellere, ferner folgt

$$\beta_1 = 2 \cdot 0 \cdot 10^{-7} \text{ sec}, \quad \beta_2 = 12 \cdot 10^{-7} \text{ sec}.$$

Die Messung bei 3 Atm. und 600 kHz und die bei 1 Atm. und 200 kHz liefern innerhalb der Meßfehler das gleiche Resultat, die zugehörigen $C_{s,v}^0$ -Werte unterscheiden sich nämlich nur um 0.02 cal. Vergleicht man wieder nur die bei 3 Atm. und $\nu = 600$ kHz bzw. 200 kHz gemessenen β_I -Werte miteinander, so erhält man

$$\beta_1 = 1 \cdot 7 \cdot 10^{-7} \text{ sec}, \quad \beta_2 = 16 \cdot 10^{-7} \text{ sec}.$$

Der β_1 - und β_2 -Wert sind hier also beide ebenfalls relativ empfindlich gegenüber kleinen Gangänderungen. Als wahrscheinlichste Werte wird

man hier, indem man ebenso wie früher den zuletzt berechneten das höhere Gewicht gibt, etwa

$$\beta_1 = 1.8 \cdot 10^{-7} \text{ sec}, \quad \beta_2 = 14.5 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$$

ansetzen. Ein Einfluß der Zusammenstöße mit Doppelmolekeln ist beim Ammoniak im Rahmen der hier erreichten Genauigkeit nicht nachweisbar:

Bei Annahme des Anregungsmechanismus II findet man:

$$\beta_1 : \beta_{1,2} = 1 : 2.3.$$

$$\beta_1 = 2.3 \cdot 10^{-7} \text{ sec}, \quad \beta_{1,2} = 5.2 \cdot 10^{-6} \text{ sec}.$$

Der Energieausgleich erfolgt demnach zwischen den beiden Normalschwingungen zwei- bis dreimal langsamer als zwischen der Translation und der direkt anregbaren Normalschwingung¹⁾. Es erscheint allerdings nach dem beim CO_2 Bemerkten plausibler, daß beim Ammoniak ebenfalls der Anregungsmechanismus I tatsächlich zutrifft; denn auch beim Ammoniak schwingen die Atome bei der zweiten Normalschwingung praktisch senkrecht zu den Richtungen, in denen sie sich bei der ersten Normalschwingung bewegen. Es bewegen sich nämlich die Atome bei der Normalschwingung mit dem kleineren Θ_v -Wert im wesentlichen in Richtung der Molekülachse, die vom N -Atom auf den Schwerpunkt der Ebene der drei H -Atome gezählt wird, bei der anderen Schwingung senkrecht dazu, wenn wir beim Ammoniak ebenso wie bei der Kohlensäure annehmen, daß die Annäherung zweier Molekeln aus der Richtung der Molekülachse leichter erfolgt als senkrecht dazu, so wird jetzt verständlich, warum die Schwingung mit dem kleineren Θ_v -Wert hier leichter anregbar ist als die andere, während es bei der Kohlensäure gerade die mit dem größeren Θ_v -Wert war, die sich leichter anregen ließ.

Der Umstand, daß beim Ammoniak die Schwingung mit dem kleineren Θ_v -Wert so viel leichter anregbar ist als die andere, mag mit der starken Anharmonizität der Schwingung zusammenhängen; man rechnet ja damit, daß bei dieser Schwingung das N -Atom sogar durch die Ebene der drei H -Atome hindurchschwingen kann, so daß eine wesentlich leichtere Anregbarkeit gerade dieser Schwingung beim Stoß aus der Richtung der Molekülachse verständlich erscheint und

¹⁾ Im Falle, daß beide Anregungsmechanismen gleichzeitig nebeneinander wirksam sind, läßt sich keine eindeutige Aussage über die einzelnen Relaxationszeiten mehr machen.

damit auch der relativ kleine β_I -Wert, den man im Mittel beim Ammoniak überhaupt beobachtet.

Die Messung bei 373° K (600 kHz) liefert bei der Analyse des Ganges der mittleren Relaxationszeiten bei Annahme des Anregungsmechanismus I ein Verhältnis der β -Werte von $\beta_1:\beta_2=1:4$; es ergibt sich

$$\beta_1 = 0.8 \cdot 10^{-7} \text{ sec}, \quad \beta_2 = 3.2 \cdot 10^{-7} \text{ sec}.$$

Ein entsprechender Vergleich mit Werten, die aus Beobachtungen gewonnen wurden, die bei gleichem Druck aber verschiedener Frequenz gemacht wurden, konnte hier nicht mehr angestellt werden¹⁾.

Es sei der Vollständigkeit halber noch erwähnt, daß man bei Annahme des Anregungsmechanismus II zu den Werten

$$\beta_1 = 1.0 \cdot 10^{-7} \text{ sec und } \beta_{1,2} = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ sec}$$

gelangt, die jedoch von geringerer Bedeutung sind, da dieser Mechanismus nach den obigen Bemerkungen auch beim Ammoniak wahrscheinlich nicht zutreffend sein wird.

γ) Stickoxydul.

Die am Stickoxydul vorgenommenen Dispersionsmessungen sind die genauesten der hier mitgeteilten, weil einerseits C_s größer als beim Ammoniak ist und zum anderen C_{sv}^0/C_s weder zu dicht an Eins noch an Null gelegen ist, so daß sich kleine Meßfehler auf die β_I -Werte nicht so sehr auswirken. Eine Auswertung der beobachteten Gänge der mittleren Relaxationszeiten in der gleichen Weise wie beim CO_2 und NH_3 ist jedoch nicht möglich, da die Gänge den früheren entgegengesetzt verlaufen; die β_I -Werte nehmen jetzt mit steigendem Druck ab, sie zeigen also einen anormalen Verlauf. Wie schon auf S. 89 angedeutet, kann ein solcher nicht in der gewöhnlichen Weise durch verschiedene Relaxationszeiten zweier Normalschwingungen gedeutet werden. Daß der anormale Gang beim N_2O nicht durch Zusammenstöße mit Doppelmolekeln bewirkt wird, zeigt die Dispersionsmessung mit der höheren Frequenz (600 kHz), bei der die β_I -Werte größer sind als die entsprechenden mit einer Frequenz von 200 kHz gemessenen, während sonst das Umgekehrte der Fall war. Allerdings beobachtet man bei 3 Atm. und 600 kHz einen β_I -Wert von

¹⁾ Eine Dispersionsmessung mit einer Frequenz von 200 kHz wurde zwar durchgeführt, die C_{sv}^0 -Werte lagen hierbei jedoch so dicht in der Nähe von C_s , daß eine einigermaßen gesicherte Bestimmung der β_I -Werte bei dieser Temperatur unmöglich gemacht wurde. Den letzten Zahlangaben kommt darum eine geringere Genauigkeit zu als den vorherigen.

$5.8 \cdot 10^{-7}$ sec, dagegen bei 1 Atm. und 200 kHz einen solchen von $6.6 \cdot 10^{-7}$ sec. Der Unterschied ist hier — er entspricht in den $\bar{C}_{s,v}^0$ -Werten einer Differenz von 0.1 bis 0.15 cal — in Anbetracht der höheren Genauigkeit der β_I -Werte beim N_2O so groß, daß man immerhin bereits von einem Einfluß der Zusammenstöße mit Doppelmolekeln sprechen kann. Da der β_I -Wert bei 3 Atm. und 600 kHz kleiner ist als der bei 1 Atm. und 200 kHz, heißt dies, daß die Zusammenstöße mit Doppelmolekeln die Einstellung des thermischen Gleichgewichts beschleunigen bzw. stärker wirken als zwei hintereinander folgende Zweierstöße. Dieser Befund ordnet sich der allgemein bekannten Tatsache unter, daß Fremdgasmolekeln die Energieübertragung gewöhnlich beschleunigen, denn die Doppelmolekeln können den gewöhnlichen Molekeln gegenüber als Fremdmolekeln angesprochen werden.

Eine Erklärung des anormalen Ganges der β_I -Werte muß darum in einer Besonderheit des Anregungsmechanismus gesucht werden. Es sei folgende Erklärungsmöglichkeit zur Diskussion gestellt, die letzthin nicht voll befriedigend erscheint, jedoch ist auf Grund des vorliegenden Materials noch keine endgültige Deutung des anormalen Ganges möglich. Eine Möglichkeit besteht in der Vorstellung, daß die höheren Quanten der im wesentlichen ins Gewicht fallenden Knickschwingung leichter anregbar seien als das erste Schwingungsquant. Dann erhält man naturgemäß ein Steilerwerden der Dispersionskurve, da, wenn erst einmal eine gewisse Anregung der betreffenden Normalschwingung erreicht ist, bei weiterer Druckerhöhung die weitere Einstellung des thermischen Gleichgewichts schneller erfolgt, als man sie bei konstanter Einstelldauer erwarten würde, was darauf hinausläuft, daß die β_I -Werte mit steigendem Druck oder sinkender Frequenz kleiner werden. Gleichzeitig neben diesem Effekt macht sich natürlich der Einfluß der zweiten Normalschwingung geltend, der allein ein Abflachen der Dispersionskurve bewirken würde. Genaue quantitative Aussagen lassen sich darum über die leichtere Anregbarkeit der höheren Schwingungsquanten nicht machen, da man diese beiden Einflüsse nicht gut voneinander trennen kann. Die Vorstellung einer leichteren Anregbarkeit der höheren Schwingungsquanten wird auch durch Überlegungen reaktionskinetischer Art direkt gefordert. Bei chemischen Zerfallsreaktionen, die allerdings bei höheren Temperaturen als die hier vorliegenden verlaufen, bei denen also die höheren Schwingungsquanten stark an-

geregelt sind, erfolgt nämlich eine Übertragung der Schwingungsquanten wesentlich leichter (bis zu 100mal leichter) als man nach den bei tieferen Temperaturen vorgenommenen Schalldispersionsmessungen erwarten sollte¹⁾, ein Effekt, den man bereits im Rahmen kinetischer Untersuchungen auf eine wesentlich leichtere Anregbarkeit der höheren Schwingungsquanten zurückführte. Hierzu ist allerdings in der Regel eine merkliche Anharmonizität der betreffenden Normalschwingungen erforderlich; nun ist der Anharmonizitätsgrad der Knickschwingung der N_2O -Molekel zwar nicht sehr erheblich, immerhin sind die spektroskopisch ermittelten Anharmonizitätskonstanten ν_{11} und ν_{12} aber um mehr als das Doppelte größer als die des CO_2 ²⁾. Bedenkt man, daß dieser Effekt vom Vorzeichen des Anharmonizitätsgrades nicht abhängt, also wohl mindestens mit dem Quadrat desselben anwächst, so ist es immerhin verständlich, daß bei dem zum Zerfall neigenden N_2O die Gangumkehrung auftreten kann, während sie beim CO_2 noch nicht in Erscheinung tritt.

Welche Erklärungsmöglichkeit auch immer zutreffen mag, bei tiefen Temperaturen, bei denen nur noch eine Normalschwingung und diese nur in ihrem niedrigsten Energiequant angeregt ist, muß der Gang der β_I -Werte verschwinden; dies zeigen die bis zu tiefen Temperaturen ausgedehnten Dispersionsmessungen am N_2O aufs deutlichste.

Dimethyläther.

Beim Dimethyläther, der bei etwas erhöhter Temperatur zerfällt, hätte man ebenfalls einen anormalen Gang erwarten können, jedoch sind beim Dimethyläther bereits so viele verschiedene Normalschwingungen fast voll angeregt, daß der durch diese bewirkte normale Gang einen anormalen Gang der für den Zerfall charakteristischen Schwingung überdeckt. Immerhin deutet die Tatsache, daß der Gang der β_I -Werte beim Dimethyläther mit der größeren Zahl angeregter Normalschwingungen nicht größer ist als der des Ammoniaks mit nur zwei merklich angeregten Schwingungen darauf hin, daß beim Dimethyläther sehr wohl eine Schwingung mit anormalem Gang vorhanden sein kann, die eben dafür verantwortlich ist, daß der Gang der β_I -Werte sich beim Dimethyläther in solch engen Grenzen hält.

¹⁾ Siehe z. B. E. BARTHOLOME und F. PATAT, Z. physik. Chem. (B) **32** (1936) 396. ²⁾ Siehe z. B. TA-YOU WU, Vibrational Spectra and Structure of Polyatomic Molecules, Peking 1939. S. 145 und 153.

Zusammenfassung.

Es wurde die Druck- bzw. Frequenzabhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten in einigen einfachen reinen Gasen experimentell ermittelt und im Sinne der Arbeit VII ausgewertet, d. h. die Relaxationszeiten wurden für die einzelnen Normalschwingungen festgelegt und ein etwas tieferer Einblick in den Mechanismus der Stoßanregung gewonnen als dies bislang möglich war. Qualitativ konnte gezeigt werden, daß die Gänge der β_I -Werte nach tiefen Temperaturen hin verschwinden bzw. die Tendenz zum Verschwinden aufweisen. Nur im Falle des Stickoxyduls zeigte sich eine charakteristische Abweichung im Verhalten des Ganges der Relaxationszeiten von der Norm, die wahrscheinlich mit der Neigung dieses Gases zum thermischen Zerfall zusammenhängt. Eine befriedigende Klärung dieser Anomalie konnte noch nicht gegeben werden, immerhin scheint eine weitere Verfolgung der chemisch-kinetischen Einflüsse in diesem Falle interessant zu sein. Weiterhin erscheint es vielversprechend, die Beobachtungen in der in der Arbeit VII angedeuteten Weise auf Gasmischungen zur Ermittlung des spezifischen Einflusses von Fremdgasen auf die Energieübertragung auf bestimmte Normalschwingungen zu erweitern.

Herrn Prof. Dr. A. EUCKEN danken wir für sein stetes Interesse und viele Anregungen während der Durchführung dieser Arbeit.

Göttingen, Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Luminescenz des Luzigenins. I.

Von

K. Weber.

(Mit 9 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 5. 41.)

Es wurde die Wirkung von Fremdstoffen, die gewöhnlich chemische Reaktionen hemmen (Inhibitoren) bzw. beschleunigen (positive Katalysatoren), auf die Fluorescenz und Chemiluminescenz des Luzigenins (*N,N'*-Dimethyldiacridylumnitrat) untersucht. Die intensive grüne Fluorescenz des Luzigenins ist in neutralen wässerigen Lösungen zu beobachten, und die Chemiluminescenz tritt in stark alkalischen Lösungen bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd auf. Die Inhibitoren wirken auf beide Lumineszenzarten auslöschend. Bei der Chemiluminescenz äußert sich diese Löschung in der Herabsetzung der Anfangshelligkeit und der Lichtsumme oder nur der Anfangshelligkeit. Es ist deshalb zu unterscheiden zwischen einer Wirkung der Inhibitoren auf die angeregten, einer Lichtemission befähigten Moleküle (entsprechend der Löschung der Jodfluorescenz) und einer Wirkung auf die anregende Reaktion. Das *KJ* wirkt vorwiegend auf die angeregten Moleküle, und in diesem Falle besteht deshalb enger Parallelismus zwischen der Löschung beider Lumineszenzarten. *KCl* wirkt, etwa in der Form eines Elektrolyteffektes, nur auf die anregende Reaktion. Beim *KBr* und *KCNS* überlagern sich beide Wirkungen. Werden organische Inhibitoren verwendet, so treten teilweise — wie beim Hydrochinon — außer den Löschwirkungen auch positiv katalytische Einflüsse auf. Reine positive Katalyse ergeben das *OsO₄*, Pyridin, Piperidin und einwertige gesättigte Alkohole. Diese Stoffe erhöhen sowohl die Anfangshelligkeit als auch die Lichtsumme. Die katalytische Wirkung der Alkohole steigt linear mit der Anzahl der Kohlenstoffatome im Molekül.

Einleitung und Versuchsmethoden.

Während die Auslöschung der Fluorescenz verschiedener Verbindungen in Lösungen durch Zusatz von Stoffen, die in der chemischen Kinetik als Hemmungsstoffe (negative Katalysatoren. Inhibitoren) bekannt sind, bisher schon verhältnismäßig eingehend erforscht wurde¹⁾, fand die analoge Erscheinung bei der Chemiluminescenz, also die Auslöschung der Luminescenz geeigneter Reaktions-

¹⁾ Vgl. z. B. folgende Monographien: P. W. DANCKWORTT und J. EISENBRAND, Luminescenzanalyse im filtrierten UV-Licht. 4. Aufl. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940. K. WEBER, Inhibitorwirkungen. Stuttgart: Ferd. Enke Verlag 1938. E. HIRSCHLAFF, Fluorescence and phosphorescence. London: Methuen 1938.

gemische im gelösten Zustand, fast kaum Beachtung. Außer einer erst kürzlich erschienenen Arbeit von E. BAUR¹⁾ sind in dieser Richtung nur noch einige vereinzelte Beobachtungen zu nennen²⁾. Gerade bei den Chemilumineszenzerscheinungen treten aber die beteiligten Stoffe in Zuständen auf, die der Einwirkung der Inhibitoren besonders zugänglich sind, weshalb bei dieser Art der Lumineszenz auch sehr ausgeprägte Löschungen zu erwarten sind. Die Einwirkung der Löschsubstanzen kann sich nämlich bei diesen Systemen in zweifacher Richtung geltend machen. Erstens kann die chemische Reaktion die in irgend einer Phase zu angeregten, einer Ausstrahlung von Licht fähigen Gebilden führt, durch die Inhibitoren gehemmt werden. Dadurch entstehen dann die angeregten Moleküle, die Elektronen in höheren Quantenzuständen aufweisen, in kleinerer Anzahl je Zeiteinheit, und die Intensität der Chemilumineszenz erscheint mehr oder weniger vermindert. Zweitens können aber die schon gebildeten angeregten Moleküle vor der Ausstrahlung der auf chemischem Wege bereits erhaltenen Anregungsenergie im Ausstrahlungsvorgang durch die Inhibitoren behindert werden, indem während der Verweilzeit im angeregten Zustand durch die Inhibitoren ein strahlungsloser Übergang in energieärmere Quantenzustände ermöglicht wird. Auch in diesem Falle erscheint die Intensität der Chemilumineszenz, proportional der Anzahl der strahlungslosen Übergänge, vermindert. Wie aus den folgenden Ausführungen ersichtlich ist, sind diese beiden Löschungsarten experimentell realisierbar, wobei der erste Vorgang, die Hemmung der „anregenden“ chemischen Reaktion, mit Inhibitorwirkungen bei thermischen Reaktionen vergleichbar ist, während die Behinderung der Lichtausstrahlung der angeregten Moleküle eine mit

¹⁾ E. BAUR (Helv. chim. Acta 23 (1940) 449) hat die Wirkung einer Reihe von Inhibitoren auf die Chemilumineszenz des Luminols erforscht.

²⁾ C. N. ZELLNER und G. DOUGHERTY (J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) 2580) haben festgestellt, daß Hydrochinon und Pyrogallol die Helligkeit der Lumineszenz des Luminols herabsetzen. Desgleichen teilen B. TAMAMUSHI und H. AKIYAMA (Z. physik. Chem. (B) 88 (1938) 403) einige Versuche über die Wirkung von Hydrochinon und Chinon auf die Chemilumineszenz des Luminols mit, die anscheinend in das Gebiet der Inhibitorwirkung gehören. Schließlich beobachteten J. PLOTNIKOW und J. KUBAL (Photogr. Korresp. 74 (1938) 97), daß Natriumnaphthionat die Chemilumineszenz des Luminols stark auslöscht. Die Beobachtungen von O. SCHALES (Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 447) über die Wirkung von Schwermetallsalzen auf die Chemilumineszenz des Luminols scheinen jedoch keine einfachen Löschprozesse zu sein, da sie von Niederschlag- bzw. Komplexbildung begleitet sind.

der Fluoreszenzlöschung durch Fremdstoffe identische Erscheinung darstellt.

Zur Erforschung der Wirkung von Fremdstoffen auf die Chemilumineszenz wurde in der vorliegenden Arbeit die Reaktion des *N, N'*-Dimethyldiacridylumnitrats (Luzigenin) mit Wasserstoffperoxyd in alkalischen Lösungen herangezogen. Luzigenin weist, außer der Chemilumineszenz, die bei der Reaktion mit H_2O_2 in alkalischen Lösungen auftritt, in neutralen oder sauren Lösungen bei Bestrahlung mit blauem, violetterem oder ultravioletterem Licht eine intensive grüne Fluoreszenz auf, wobei das Spektrum des Fluoreszenzlichtes weitgehend dem Spektrum der Chemilumineszenz gleich ist¹⁾. Es bietet sich deshalb die Möglichkeit, bei den Lösungen des Luzigenins die Beeinflussung beider Lumineszenzarten desselben Stoffes durch dieselben Inhibitoren zu untersuchen und so beide Löschvorgänge zu vergleichen. Bei diesen Versuchen wurden auch verstärkende Wirkungen (positive Katalyse) mancher Stoffe auf die Chemilumineszenz beobachtet und dann gleichfalls näher untersucht.

Das verwendete Luzigenin wurde nach Angaben H. DECKERS²⁾ aus Acridin dargestellt. Zunächst wird das Jodmethylat des Acridins mit Kalium-Eisen(III)-cyanid in alkalischer Lösung zu *N*-Methylaclidon oxydiert, und dieses geht dann bei der Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig in *N, N'*-Dimethyldiacridin über. Letzteres ergibt schließlich mit heißer Salpetersäure *N, N'*-Dimethyldiacridylumnitrat (Luzigenin). Die anderen verwendeten Chemikalien waren möglichst reine Kahlbaum-Präparate, außer dem Wasserstoffperoxyd, das aus Merck-Perhydrol durch entsprechende Verdünnung erhalten wurde. — Die Helligkeit der Chemilumineszenz wurde photoelektrisch mit einer Selen-Sperrschichtzelle und dem Multiflexgalvanometer der Firma B. Lange (Berlin) bei objektiver Ablesung gemessen. Die Empfindlichkeit des Galvanometers betrug $1 \cdot 9 \cdot 10^{-9}$ A pro Skt. Das Reaktionsgemisch befand sich in einem zylindrischen Glasgefäß von 100 cm³ Inhalt und planem Boden, unter dem die Photozelle befestigt war. Das Zusammenmischen der Reaktionskomponenten erfolgte immer bei intensiver Rührung in 15 Sekunden, dann wurde der Motor des Rührers abgestellt und nach weiteren 5 Sekunden die erste Ablesung am Galvanometer vorgenommen. Dieser erste abgelesene Ausschlag am Galvanometer wurde als proportional der „Anfangshelligkeit“ der Chemilumineszenz betrachtet, und die Änderung dieser Helligkeit mit zunehmender Reaktionszeit wurde für verschiedene Konzentrationen des Luzigenins und der zugesetzten Fremdstoffe gemessen. Das Reaktionsvolumen war immer 50 cm³, die Temperatur $21^\circ \pm 1^\circ$ C. Die Konzentration des Luzigenins betrug bei allen

¹⁾ K. GLEU und W. PETSCH, Angew. Chem. 48 (1935) 57. J. G. EYMERS und K. L. VAN SCHOUWENBURG, Enzymologia 1 (1936) 117. ²⁾ H. DECKER und Mitarbeiter, J. prakt. Chem. 45 (1892) 193. Ber. dtsh. chem. Ges. 42 (1909) 1177. Vgl. auch K. GLEU und S. NITZSCHE, J. prakt. Chem. 153 (1939) 233.

Versuchen, die nicht die Messung des Einflusses dieser Konzentration auf die Helligkeit der Chemiluminescenz bezweckten, $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Das Wasserstoffperoxyd und die Natronlauge bzw. das Ammoniak waren stets in großem Überschuß vorhanden, und zwar H_2O_2 3% = 0.88 Mol/l, $NaOH$ 4% = 1.0 Mol/l und NH_4OH 5.32 Mol/l. Bei diesen Versuchsbedingungen beträgt die Leuchtdauer der Luminescenz einige Minuten. Die im folgenden angeführten Konzentrationen der Inhibitoren beziehen sich auf das fertige Reaktionsgemisch und sind immer in Mol/Liter ausgedrückt. Als Halbwertkonzentration (Hw.K.) wird jene Inhibitor-konzentration in Mol/Liter bezeichnet, welche die Anfangshelligkeit der zusatzfreien Reaktionsgemische auf die Hälfte herabsetzt. — Die Auslöschung der Fluorescenz des Luzigenins durch Zusatz von Inhibitoren wurde mit Hilfe eines schon früher beschriebenen, gleichfalls photoelektrischen Fluorometers¹⁾ bei Verwendung des gleichen Multiflexgalvanometers gemessen.

Die Versuchsergebnisse.

Die Helligkeit der Chemiluminescenz ist, bei sonst gleichen Versuchsbedingungen, weitgehend abhängig von der Konzentration des Luzigenins. Die Anfangshelligkeit nimmt fast proportional dieser Konzentration zu; die volle Proportionalität wird aber nicht erreicht, vielmehr werden bei größeren Luzigeninkonzentrationen etwas zu niedere Werte erhalten.

Auch die Lichtsumme, also die gesamte ausgestrahlte Lichtenergie vom Beginn der Reaktion bis zum vollständigen Abklingen, verdoppelt sich ungefähr, wenn die Konzentration des Luzigenins verdoppelt wird. Die Lichtsumme ist in der graphischen Darstellung der Abb. 1 — die Abklingkurven für verschiedene Konzentrationen des Luzigenins darstellt — gegeben durch die Fläche, die von den beiden Koordinatenachsen

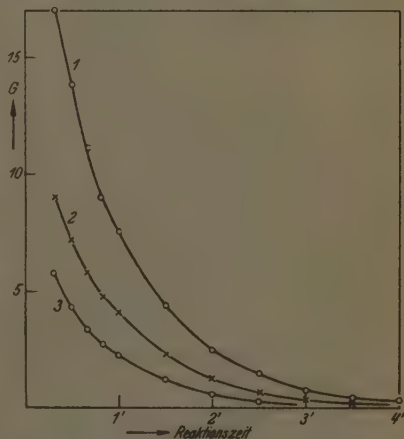


Abb. 1. Einfluß der Konzentration des Luzigenins auf die Helligkeit der Chemiluminescenz. Kurve 1: $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, Kurve 2: $0.5 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, Kurve 3: $0.25 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

¹⁾ K. WEBER, Z. physik. Chem. (B) 80 (1935) 69.

Tabelle 1.

t	—	10	20	30	40	70	100	130	160	190	220	280
G	17.0	13.8	11.1	9.0	7.5	4.4	2.5	1.5	0.8	0.4	0.2	0.1
$k \cdot 10^5$	—	906	923	921	888	839	833	857	823	830	849	796

Mittel: $k = 0.00860$

und der Abklingungskurve eingeschlossen wird. Der Verlauf der Abklingungskurven wird gut durch die monomolekulare Geschwindigkeitsgleichung wiedergegeben. Dies ist aus den Zahlenwerten der Tabelle 1 ersichtlich, in welcher t die Reaktionszeit, beginnend von der ersten Ablesung in Sekunden, G den der jeweiligen Helligkeit proportionalen Galvanometeraussschlag und k die nach der Gleichung $\log G_0/G = kt$ berechnete Konstante bedeuten. Diese Zahlenwerte beziehen sich auf eine Luzigeninkonzentration von $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l. Für andere Konzentrationen wurden etwas andere Konstanten erhalten, so daß sich eine, allerdings geringfügige Zunahme der Werte für k mit abnehmender Luzigeninkonzentration geltend macht, was aus folgenden Zahlenwerten ersichtlich ist:

Luzigenin in Mol/Liter	k
$1 \cdot 10^{-4}$	0.0086
$0.5 \cdot 10^{-4}$	0.0089
$0.25 \cdot 10^{-4}$	0.0104

Es handelt sich hier offenbar um eine bimolekulare Reaktion, deren Konzentrationsabhängigkeit, infolge des großen Überschusses der zweiten Reaktionskomponente, dem Gesetz der ersten Ordnung entspricht¹⁾. Die Halbwertszeit des Abklingens betrug für alle drei Konzentrationen etwa 110 Sekunden.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden bei Anwesenheit von Natronlauge 1.0 Mol/l durchgeführt. Arbeitet man mit Ammoniak, so ergibt sich eine länger dauernde Lumineszenz geringerer Helligkeit. Bei gleicher Konzentration des Ammoniaks und der Natronlauge sind die Lichtsummen, welche die ammoniakalkalischen Lösungen

¹⁾ Es ist vielleicht von Interesse, darauf hinzuweisen, daß E. BAUR (loc. cit.) für das Abklingen der Chemilumineszenz des Luminols, auch bei großem Überschuß des H_2O_2 und der Lauge, die Gültigkeit des bimolekularen Geschwindigkeitsgesetzes feststellte, während O. SCHALES (Ber. dtsch. chem. Ges. 72 (1939) 167) gleichfalls für Luminol, aber für andere Konzentrationsverhältnisse, das monomolekulare Abklingungsgesetz bestätigte.

ergeben, bedeutend geringer; erst wenn man die Konzentration des Ammoniaks stark erhöht, erhält man Lichtsummen, die etwa gleich jenen bei Anwesenheit von Natronlauge sind. Aber auch in diesem Falle ist die Luminescenz eine langdauernde mit geringerer Helligkeit. Diese Feststellungen gehen aus dem Verlauf der Kurven der Abb. 2 hervor, die sich auf eine Luzigeninkonzentration von $0.75 \cdot 10^{-4}$ Mol/l beziehen. Auch bei Anwesenheit von Ammoniak wird der monomolekulare Verlauf des Abklingens beibehalten.

Die Wirkung der Halogensalze. Die Halogensalze des Kaliums und desgleichen auch das Kaliumrhodanid wirken durchwegs löschend sowohl auf die Fluorescenz als auch auf die Chemiluminescenz des Luzigenins. Im Falle der Fluorescenz gehorchen die Lösungen den bekannten Gesetzmäßigkeiten solcher

Erscheinungen. Mit zunehmender Konzentration des löschenden Halogenions nimmt die Fluorescenzhelligkeit (ϕ) nach einem einfachen Exponentialgesetz ab. Die löschende Wirkung der Ionen steigt in der

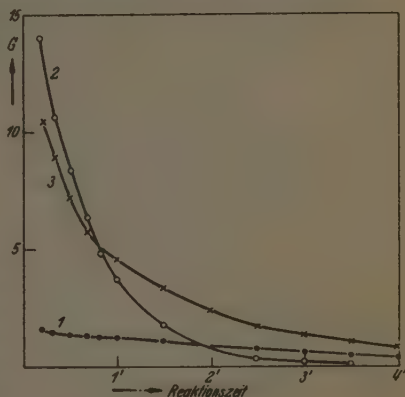


Abb. 2. Einfluß der Laugenkonzentration auf die Helligkeit der Chemiluminescenz. Kurve 1: NH_4OH 2.0 Mol/l, Kurve 2: NaOH 2.0 Mol/l, Kurve 3: NH_4OH 5.3 Mol/l.

Tabelle 2. Luzigeninkonzentration: $1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l.

Inhibitor- konzentration Mol/l	ϕ			
	KCl	KBr	KCNS	KJ
0.001	76.6	70.0	68.0	66.3
0.002	60.5	53.8	52.0	49.0
0.003	50.0	43.2	40.0	37.2
0.005	36.0	27.0	23.3	22.5
0.010	21.5			
Hw. K.	0.0030	0.0023	0.0021	0.0019
E_h	1.40	1.08	0.77	0.62

Reihenfolge $Cl^- < Br^- < CNS^- < J^-$ an (vgl. die Tabelle 2), und schließlich stehen die Logarithmen der Hw.K. in einer linearen Beziehung zu den Normalredoxpotentialen (E_h) der löschenden Ionen (Abb. 3, Kurve 1). Bei der Löschung der Chemilumineszenz ergaben sich kompliziertere Verhältnisse. Die Wirkung des KJ besteht in einer Herabminderung sowohl der Anfangshelligkeit als auch der Lichtsumme, wie aus der Kurvenschar der Abb. 4 ersichtlich ist. Die Zahlenwerte der Tabelle 3

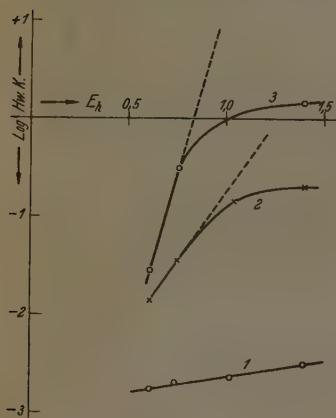


Abb. 3.

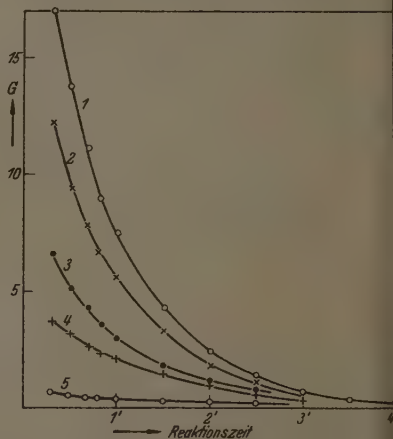


Abb. 4.

Abb. 3. Abhängigkeit der Löschung vom Redoxpotential des Inhibitors. Kurve 1: Fluoreszenz, Kurve 2 und 3: Chemilumineszenz bei Anwesenheit von NH_4OH und $NaOH$.

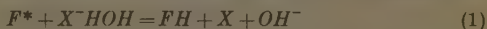
Abb. 4. Löschung der Chemilumineszenz durch KJ . Kurve 1: ohne KJ , Kurve 2: 0.01 Mol/l, Kurve 3: 0.05 Mol/l, Kurve 4: 0.1 Mol/l, Kurve 5: 0.5 Mol/l.

Tabelle 3.

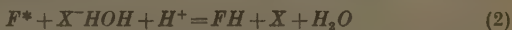
KJ Mol/l	G	G in %	β
—	17.0	100	—
0.01	12.2	71.8	39.2
0.05	6.6	38.8	31.5
0.10	3.8	22.4	34.6
0.50	0.7	4.1	(48.6)

Mittel: $\beta = 35.1$; $1/\beta = 0.0285$; Hw.K. = 0.027.

zeigen weiterhin, daß die Abnahme der Anfangshelligkeiten mit zunehmender Konzentration der Jodionen, nach der für die Fluoreszenzlöschung vielfach für gültig befundenen Beziehung $\frac{G_c}{G_0} = \frac{1}{1 + \beta [KJ]}$ erfolgt. G_0 bedeutet hier die Anfangshelligkeit der Reaktionsgemische ohne Jodidzusatz, G_c die Anfangshelligkeit bei der Jodidkonzentration c und β die Löschkonstante. Der reziproke Wert dieser Löschkonstante soll der, durch graphische Interpolation erhaltenen, Hw.K. gleich sein, was auch tatsächlich zutrifft (Tabelle 3). Die Untersuchung der Wirkung des Jodions auf die Fluoreszenz und Chemiluminescenz führt also zu prinzipiell denselben Ergebnissen. Die Hw.K. bei der Fluoreszenzlöschung ist zwar rund 14mal kleiner, dies wird aber plausibel, wenn man berücksichtigt, daß in alkalischen Lösungen der Elementarvorgang der Fluoreszenzlöschung durch Halogenionen, die Reaktion:



(F^* = angeregtes Farbstoffmolekül, X^- = Halogenion) mit geringerer Wahrscheinlichkeit vor sich geht als in neutralen oder gar sauren Lösungen. Auch in neutralen Lösungen können sich nämlich in der Nähe der negativ geladenen hydratisierten Halogenionen positiv geladene Wasserstoffionen anhäufen, so daß dann eigentlich die energetisch günstigere Reaktion:



stattfindet¹⁾, was eine kleinere Hw.K. zur Folge hat. Aus diesen Betrachtungen geht hervor, daß die Auslöschung der Chemiluminescenz des Luzigenins durch KJ in einer Wirkung der Jodionen auf die schon angeregten Moleküle des Luzigenins bzw. auf die angeregten Moleküle oder auch Radikale eines aus dem Luzigenin durch die Reaktion mit H_2O_2 entstandenen Stoffes gemäß der obigen Reaktion (1) besteht. Die anregende Reaktion wird dabei nicht oder wenigstens nicht wesentlich beeinflusst, vielmehr bleibt der enge Parallelismus zwischen der Fluoreszenzlöschung und der Löschung der Chemiluminescenz gewahrt.

Wenn wir aber nun die Wirkung der Chlorionen auf die Chemiluminescenz betrachten, so ergibt sich aus dem Verlauf der Abklingungskurven der Abb. 5, daß das Kaliumchlorid die Anfangshelligkeit wohl herabsetzt, die Lichtsumme dabei jedoch un-

¹⁾ Vgl. K. WEBER, loc. cit.

verändert läßt. Im wesentlichsten besteht die Wirkung des Chlorids darin, daß es die kurz dauernde intensive Chemiluminescenz in eine längere mit geringerer Anfangshelligkeit verwandelt. Diese Erscheinung kann nicht mit einer Wirkung auf die angeregten Moleküle erklärt werden, wohl aber mit einer Hemmungswirkung auf die anregende Reaktion. Anscheinend handelt es sich dabei um eine Reaktionshemmung durch Elektrolytwirkung (Salzeffekt) die erst bei

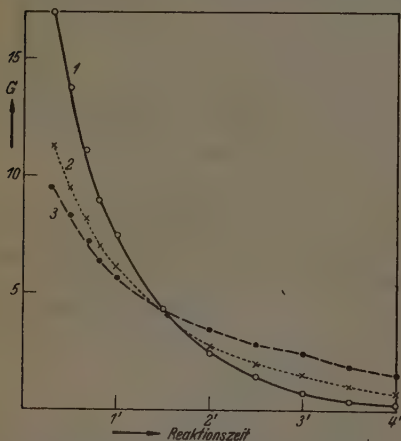


Abb. 5. Löschung der Chemiluminescenz durch KCl . Kurve 1: ohne KCl , Kurve 2: 0.4 Mol/l , Kurve 3: 1.0 Mol/l .

größerer Konzentration des KCl sicher wahrnehmbar wird.

Das Kaliumrhodanid und Kaliumbromid nehmen bezüglich ihrer Wirksamkeit auf die Chemiluminescenz eine Zwischenstellung gegenüber den schon besprochenen Halogensalzen ein. Rhodanide und Bromide wirken anscheinend sowohl auf die angeregten Moleküle als auch auf die anregende Reaktion, da sie die Anfangshelligkeit und die Lichtsumme um verschiedene Beträge herabmindern. Es ergeben

sich Abklingungskurven, die sich, wie beim KCl , überschneiden, die Lichtsummen sind aber bei Anwesenheit der Inhibitoren kleiner. Beim Rhodanid ist die Wirkung auf die angeregten Moleküle größer (fast gleiche Herabsetzung der Anfangshelligkeit und der Lichtsumme), es verhält sich also ähnlicher dem KJ . Das Bromid wirkt mehr auf die anregende Reaktion (größere Herabminderung der Anfangshelligkeit als der Lichtsumme) und nähert sich in dieser Beziehung dem KCl . Außerdem treten bei Verwendung des KBr und $KCNS$ in größeren Konzentrationen und in stark alkalischen Lösungen störende Nebenprozesse auf, da sich eine zunehmende katalytische Zersetzung des H_2O_2 bemerkbar macht, die neben der Luminescenz-

reaktion vor sich geht und eine starke Erwärmung des Reaktionsgemisches zur Folge hat. Diese Erwärmung beeinflußt aber wieder vorwiegend das Abklingen der Lumineszenzreaktion, weshalb die eigentliche Wirkung besonders des Bromids auf die Luminescenz in Lösungen mit NaOH nicht mit Sicherheit vollständig erforscht werden konnte. Dies ist nicht der Fall bei den schwächer basischen Lösungen mit Ammoniak. Hier macht sich keine direkte Zersetzung des H_2O_2 geltend, wohl auch deshalb, weil die notwendigen Konzentrationen der Inhibitoren kleiner sind, was wieder mit der geringeren Alkalität der Lösung zusammenhängt.

Die experimentell ermittelten Werte der Hw.K. für alle Halogen-salze sind in der Tabelle 4 verzeichnet, und die Beziehung der Logarithmen dieser Werte zu den Normalpotentialen der Inhibitoren

Tabelle 4:

Lösungen mit:	<i>KJ</i>	<i>KCNS</i>	<i>KBr</i>	<i>KCl</i>
	Hw. K.			
<i>NH₄OH</i>	0·014	0·036	0·118	0·200
<i>NaOH</i>	0·027	0·315	—	1·450

zeigen die Kurven 2 und 3 der Abb. 3. Aus dem Verlauf dieser Kurven geht hervor, daß bei der Chemiluminescenz die Werte für die Logarithmen der Hw.K. beim Übergang zu Inhibitoren mit positiverem Redoxpotential viel rascher abnehmen als bei der Fluorescenz. Auch die annähernd linearen Teile der Kurven, die der Wirkung des Jodids und Rhodanids entsprechen, sind viel steiler als die Gerade, die sich auf die Fluorescenzlöschung bezieht (Kurve 1). Diese Erscheinung ist eine Folge der Alkalität der Lösungen bei den Versuchen über die Chemiluminescenz, denn die steilste Kurve 3 entspricht ja auch der größten Konzentration an OH -Ionen. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich auch bei der Löschung der Fluorescenz des Fluoresceins in sauren bzw. alkalischen Lösungen. Die Acidität oder Alkalität der Lösungen beeinflußt nicht nur die Werte der Hw.K. der einzelnen Halogenionen, sie verändert vielmehr auch den Unterschied der Wirksamkeiten beim Übergang von einem Halogenion zum andern. Daß aber im Falle der Chemiluminescenz die Hw.K.-Werte für *KBr* und *KJ* größer sind als dem linearen Verlauf — der in der Abb. 3 gestrichelt angedeutet ist — entspricht, kann eben durch das Vorhandensein der schon

erwähnten Hemmung der anregenden Reaktion durch eine Elektrolytwirkung erklärt werden, die sich der Löschwirkung nach der Reaktion (1) überlagert. — Zusammenfassend kann man wohl für die Löschung der Chemilumineszenz durch Halogenionen feststellen, daß das KJ die angeregten Moleküle nach der Gleichung (1) desaktiviert, das KCl die anregende Reaktion — etwa in Form eines Salzeffektes — hemmt, während das KBr und $KCNS$ beide diese Wirkungen, teilweise in vermindertem Ausmaß, auszuüben vermögen.

Außer den Halogensalzen vermögen auch andere anorganische Salze die Chemilumineszenz des Luzigenins auszulöschen; so namentlich das Natriumnitrat. Auf die Fluoreszenz des Luzigenins wirkt dieses Salz auch auslöschend, aber in bedeutend geringerem Maße als auf die Chemilumineszenz. So setzt z. B. ein $NaNO_3$ -Zusatz von 2.0 Mol/l die Fluoreszenzhelligkeit von 100 auf 71.2 herab, die Anfangshelligkeit der Chemilumineszenz aber auf 50. Da außerdem die Abklingungskurven auch in diesem Falle prinzipiell so verlaufen wie bei Zusatz von KCl , ist anzunehmen, daß das $NaNO_3$ sowohl auf die angeregten Moleküle als auch auf die anregende Reaktion wirkt. Weiterhin geht aus den Zahlenwerten der Tabelle 5 hervor, daß die Löschung der Chemilumineszenz durch $NaNO_3$ nicht dem einfachen Exponentialgesetz, sondern der Beziehung: $\log G_o/G_c = k\sqrt{c}$ (c = Konzentration des $NaNO_3$) gehorcht, was besonders für das Vorhandensein einer Elektrolytwirkung spricht.

Tabelle 5.

$NaNO_3$ Mol/l	G	G in %	k nach $\log \frac{G_o}{G_c} = kc$ berechnet	k' nach $\log \frac{G_o}{G_c} = k'\sqrt{c}$ berechnet
—	17.0	100	—	—
0.5	11.6	68.2	0.332	0.234
1.0	9.1	53.2	0.270	0.270
2.0	8.5	50.0	0.150	0.213

Die Wirkung organischer Verbindungen. Von den organischen Verbindungen wurde die löschende Wirkung einiger Phenole auf die Fluoreszenz und Chemilumineszenz des Luzigenins untersucht. Bei der Löschung der Fluoreszenz zeigen auch diese Stoffe das übliche Verhalten; ihre Wirkung auf die Chemilumineszenz scheint aber gleichzeitig in mehreren Richtungen vor sich zu gehen, so daß teilweise

recht merkwürdige Abklingkurven erhalten werden und auch die Abhängigkeit der Anfangshelligkeit von der Inhibitorkonzentration meist nicht den einfachen Gesetzmäßigkeiten unterliegt. Am kompliziertesten liegen die Verhältnisse bei der Wirkung des Hydrochinons, das — je nach der angewandten Konzentration — einerseits die Chemilumineszenzreaktion positiv katalytisch beschleunigt, andererseits aber

auch löschend zu wirken vermag. Die mit verschiedenen Konzentrationen dieses Stoffes erhaltenen Abklingkurven zeigt die Abb. 6. Es ist ersichtlich, daß bei kleiner Hydrochinonkonzentration (Kurve 2) die Anfangshelligkeit vergrößert wird, bei gleichzeitigem raseherem Abklingen. Bei großer Konzentration des Inhibitors (Kurve 5) ist sowohl die Anfangshelligkeit als auch die Lichtsumme klein. Bei mittleren Konzentrationen (Kurven 3 und 4) findet bei kleinerer Anfangshelligkeit zunächst eine Abnahme, dann aber eine sehr rasche Zunahme und schließlich wieder einsteiles Abklingen der Helligkeit

der Lumineszenz statt. Dieser sehr merkwürdige Verlauf der Abklingungskurven wird scheinbar durch mindestens zwei gleichzeitig nebeneinander verlaufende Vorgänge bedingt; und zwar erstens durch die katalytische Beschleunigung der anregenden Reaktion, die durch die reduzierende Wirkung des Hydrochinons verursacht wird, und zweitens durch die Löschung durch Desaktivierung der angeregten Moleküle. Möglicherweise überlagert sich diesen Prozessen noch eine oxydative Veränderung des Hydrochinons durch das H_2O_2 , wobei dann die verschiedenen Geschwindigkeiten dieser Einzelvorgänge

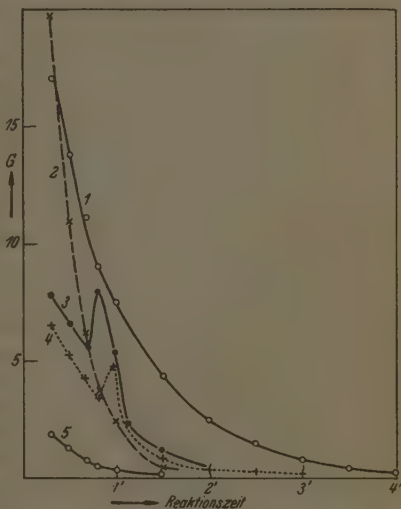


Abb. 6. Löschung der Chemilumineszenz durch Hydrochinon. Kurve 1: ohne Hydrochinon, Kurve 2: 0.010 Mol/l, Kurve 3: 0.014 Mol/l, Kurve 4: 0.02 Mol/l, Kurve 5: 0.05 Mol/l.

schließlich zu dem eigenartigen zeitlichen Verlauf der Helligkeit der Chemiluminescenz führen¹⁾.

Bei den Versuchen über die Wirkung des Brenzcatechins, Resorcins, Phenols, Metols und des Benzochinons auf die Chemiluminescenz wurde nur eine Abnahme sowohl der Anfangshelligkeit als auch der Lichtsumme mit zunehmender Konzentration der Inhibitoren beobachtet. Dennoch scheinen auch diese Verbindungen nicht nur desaktivierend auf die angeregten Moleküle zu wirken, sondern sie beeinflussen auch — wohl vorwiegend hemmend — die anregende Reaktion. Dies geht zunächst aus der Tatsache hervor, daß die Hw.K.-Werte für die Fluoreszenzlöschung und die Löschung der Chemiluminescenz sehr verschieden sind (Tabelle 6). Alle drei isomeren Dioxybenzole wirken auf die Fluoreszenz vollkommen gleich, bei ihrer Wirkung auf die Chemiluminescenz ergaben sich aber große Unterschiede. Desgleichen besteht auch bei den anderen Inhibitoren zwischen den Hw.K.-Werten für die Fluoreszenz und die Chemiluminescenz kein Parallelismus. Weiterhin bestehen auch Unterschiede bezüglich der Gesetzmäßigkeit der Abnahme der Fluoreszenzhelligkeit bzw. der Anfangshelligkeit der Chemiluminescenz mit zunehmender Inhibitorkonzentration. Bei der Fluoreszenzlöschung ist wieder das einfache Exponentialgesetz erfüllt, während bei der Löschung der Chemiluminescenz nach diesem Gesetz nicht einmal annähernd gleiche Werte für die Löschkonstante erhalten wurden, einerlei, ob die volle Konzentration des Inhibitors oder ihre Quadratwurzel in Rechnung gesetzt wurde. Diese Tatsachen sprechen deutlich für die

Tabelle 6.

Inhibitor	Fluorescenz	Chemiluminescenz
	Hw. K.	
Hydrochinon	0'0089	0'0130
Resorcin	0'0089	0'0183
Brenzcatechin	0'0089	0'0042
Phenol	0'0103	0'0215
Metol	0'0230	0'0168
Benzochinon	0'0100 ²⁾	0'0009

¹⁾ Ähnliche Abklingungskurven hat auch E. BAUR (loc. cit.) bei der Wirkung oxydierbarer organischer Inhibitoren auf die Chemiluminescenz des Luminols beobachtet. ²⁾ Bei der Löschung der Fluorescenz durch Chinon wäre noch die innere Filterwirkung dieser Verbindung — die das ultraviolette Licht stark absorbiert — zu berücksichtigen. Dieser Zahlenwert wäre dann noch etwas höher.

Annahme, daß die organischen Inhibitoren in schwer quantitativ erfaßbarer Weise auch auf die anregende Reaktion hemmend bzw. auch beschleunigend zu wirken vermögen. Dabei wirken starke Reduktionsmittel (Hydrochinon) beschleunigend und starke Oxydationsmittel (Benzochinon) hemmend auf diese Reaktion.

Positiv-katalytische Wirkungen. Die Chemilumineszenz des Luzigenins kann durch Zusatz geeigneter Fremdstoffe nicht nur gelöscht, sondern auch positiv katalytisch beeinflusst werden, wobei sowohl die Anfangshelligkeit als auch die Lichtsumme vergrößert wird. Während also die negative Katalyse strahlungslose Übergänge der angeregten Moleküle ermöglicht oder die Geschwindigkeit der Reaktion, die diese Moleküle bildet, herabsetzt, verhindert die positive Katalyse strahlungslose Übergänge, oder sie wirkt reaktionslenkend, indem sie Teilreaktionen fördert, die gerade zu den angeregten, der Lichtemission befähigten Molekülen

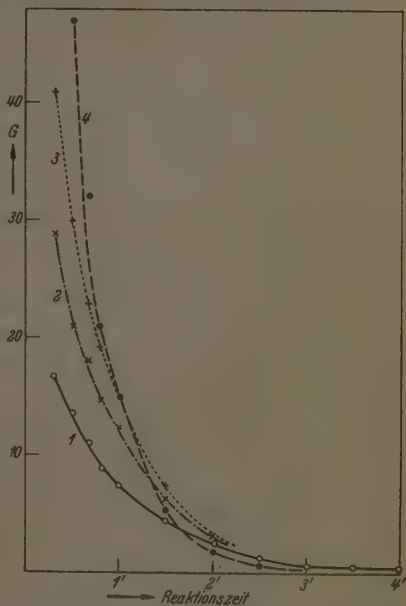


Abb. 7. Wirkung des Pyridins auf die Chemilumineszenz. Kurve 1: ohne Pyridin, Kurve 2: 0·125 Mol/l, Kurve 3: 0·25 Mol/l, Kurve 4: 0·5 Mol/l.

führen. In diesem Sinne wirkt in hervorragender Weise das Osmiumtetroxyd und von den organischen Verbindungen das Pyridin, Piperidin und die einwertigen Alkohole der Fettreihe. Das Osmiumtetroxyd wirkt schon in sehr kleinen Konzentrationen stark erhöhend auf die Anfangshelligkeit und Lichtsumme der Chemilumineszenz¹⁾.

¹⁾ Vgl. auch K. GLEU und W. PETSCH, loc. cit.

So wird z. B. die Anfangshelligkeit bei einem Zusatz von $1 \cdot 10^{-9}$ Mol/l OsO_4 um 23'5% erhöht, bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-9}$ Mol/l OsO_4 aber um 41'2%. Die Wirkung ist annähernd proportional der Konzentration des Katalysators; ihre genaue Untersuchung stößt auf Schwierigkeiten, da Lösungen des stark flüchtigen OsO_4 in so kleinen Konzentrationen nicht mit Sicherheit genau hergestellt werden konnten. Arbeitet man mit größeren Konzentrationen, so findet ein

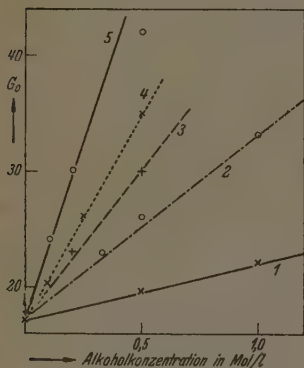


Abb. 8. Wirkung der Alkohole auf die Chemilumineszenz.

Kurve 1: CH_3OH , Kurve 2: C_2H_5OH ,
Kurve 3: C_3H_7OH , Kurve 4: C_4H_9OH ,
Kurve 5: $(CH_3)_2CH \cdot CH_2OH$.

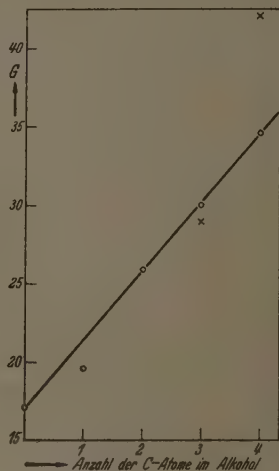


Abb. 9. O normale Alkohole,
x Isoalkohole.

sehr intensives weißliches Aufleuchten der Lösungen statt, das schon in einigen Sekunden abgeklungen und vollkommen erloschen ist.

Die Wirkung des Pyridins auf die Chemilumineszenz ist aus dem Verlauf der Abklingungskurven der Abb. 7 ersichtlich. Es wird sowohl die Anfangshelligkeit als auch die Lichtsumme stark erhöht; allerdings äußert sich diese Wirkung aber erst bei Anwendung viel größerer Konzentrationen als beim OsO_4 . Prinzipiell gleich, aber quantitativ schwächer, wirkt auch das Piperidin. Mit zunehmender Konzentration dieser Stoffe steigt die Anfangshelligkeit linear an, und die Konzentrationen, die diese Helligkeit auf ihren doppelten Wert er-

höhen, betragen für Pyridin $0.165 \text{ Mol/l} = 1.32 \text{ Volum-\%}$ und für Piperidin $0.350 \text{ Mol/l} = 3.50 \text{ Volum-\%}$.

Bei der Untersuchung der positiv-katalytischen Wirkung der Alkohole auf die Chemilumineszenz ergab sich gleichfalls eine lineare Beziehung der Anfangshelligkeit zur Konzentration des zugesetzten Alkohols (vgl. die Abb. 8). Es zeigte sich aber auch, daß die katalytische Wirksamkeit beim Aufstieg in der homologen Reihe des Methylalkohols zunimmt, und zwar linear mit der Anzahl der C-Atome im Molekül des Alkohols (Abb. 9). Geringere Abweichungen von dieser Beziehung ergab der Methylalkohol, der sich aber als erstes Glied der Reihe ja auch in anderer Beziehung abweichend verhält. Auch die Isoverbindungen gehorchen mehr oder weniger nicht der linearen Beziehung, was jedoch verständlich erscheint. Der tertiäre Butylalkohol ergab hingegen die gleiche katalytische Wirkung wie der ihm isomere normale Alkohol.

Versucht man die beobachteten positiv-katalytischen Wirkungen zu erklären, so wäre vielleicht naheliegend, anzunehmen, daß diese Wirkung mit der Oxydierbarkeit der Katalysatoren zusammenhängt. Dagegen spricht jedoch die festgestellte Reihenfolge der katalytischen Wirksamkeit der Alkohole, da gerade die leichter oxydierbaren niederen Glieder der homologen Reihe eine geringere katalytische Wirkung aufweisen. Außerdem katalysiert der durch einfache Mittel nicht oxydierbare tertiäre Butylalkohol die Chemilumineszenzreaktion gleichfalls sehr gut. — Andererseits lassen sich die katalytischen Wirkungen auch nicht als ein Einfluß des Mediums (Lösungsmittels) erklären, weil die Konzentrationen der Katalysatoren dafür wohl zu gering sind.

Diese Arbeit wurde mit Hilfe eines Stipendiums der VAN 'T HOFF-Stiftung in Amsterdam durchgeführt, wofür ich auch hier bestens danken möchte. — Herrn Prof. Dr. PLOTNIKOW danke ich für die Unterstützung der Arbeit mit Mitteln des Instituts.

Zagreb (Kroatien), Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Fakultät der Universität.

Zur Frage der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion bei Kettenreaktionen, insbesondere Polymerisationsreaktionen¹⁾.

Von

G. V. Schulz.

(Eingegangen am 30. 4. 41.)

Der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion ist in strengem Sinne nur auf Stufenreaktionen anwendbar, bei denen die Teilreaktionen in einem stöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen. Bei Kettenreaktionen trifft letzteres nicht zu, und daher ist bei diesen die Frage der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion nicht sinnvoll. Statt dessen tritt bei Kettenreaktionen das Problem auf, welcher Teilprozeß bei einem Eingriff in das Reaktionsgeschehen jeweils unmittelbar beeinflußt wird. Besteht ein bestimmter Teilprozeß einer Kettenreaktion (z. B. der Primärakt) aus mehreren Reaktionsschritten, so kann man nach dem für diesen Teilprozeß geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt fragen. Die Verhältnisse werden am Beispiel der Polymerisationsreaktionen erläutert.

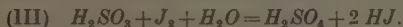
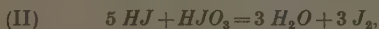
Seit bekannt wurde, daß die Polymerisationsvorgänge Kettenreaktionen sind, trat die Frage auf, welcher Teilvorgang für die Gesamtgeschwindigkeit dieser Reaktionen bestimmend ist. Die Forscher, die sich zuerst mit dieser Frage genauer beschäftigten, bezeichneten als geschwindigkeitsbestimmende Reaktion den Primärakt, also die Teilreaktion, bei der sich aktivierte Moleküle bilden, von denen dann die Reaktionsketten ausgehen²⁾. Maßgebend für diese Formulierung war der Befund, daß bei Eingriffen in den Reaktionsmechanismus, die zu einer Veränderung der Bruttogeschwindigkeit führten, vielfach der Primärakt unmittelbar, die anderen Teilreaktionen jedoch nur mittelbar beeinflußt wurden. Neuerdings wird von einigen Autoren die Auffassung vertreten, daß nicht der Primärakt, sondern der Wachstumsprozeß geschwindigkeitsbestimmend sei³⁾.

Im folgenden wird gezeigt, daß der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion auf Kettenreaktionen nicht ohne weiteres an-

¹⁾ Über die Kinetik der Kettenpolymerisation X; IX. Mitteilung: G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. 47 (1941) 265. ²⁾ H. STAUDINGER und W. FROST, Ber. dtsh. chem. Ges. 68 (1935) 2351. G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 379. G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Angew. Chem. 50 (1937) 767. ³⁾ R. G. W. NORRISH und E. F. BROOKMAN, Proc. Roy. Soc. London (A) 171 (1939) 147. J. LÖBERING, Kolloid-Beih. 50 (1939) 235.

gewandt werden kann. Er ist für Stufenreaktionen geprägt worden, bei denen ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen den einzelnen Teilreaktionen besteht. Bei Kettenreaktionen ist das jedoch nicht der Fall, und daher verliert der Begriff seine unmittelbare Anwendbarkeit¹⁾.

Als Beispiel für eine Stufenreaktion mit stöchiometrischem Verhältnis der Teilvorgänge sei die LANDOLTSche Zeitreaktion angeführt, die nach den Arbeiten von EGGERT²⁾ und SKRABAL³⁾ in folgende Teilreaktionen zerfällt:



Hierbei hat der Teilvorgang (I) die niedrigste Geschwindigkeitskonstante und wird daher zur geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion. Dieses ist jedoch nur deshalb der Fall, weil der Umsatz von Reaktion (II) in stöchiometrischer Weise von der Menge des durch die Reaktion (I) gebildeten Jodwasserstoffes abhängt. Durch die Geschwindigkeit, mit der von der Reaktion (II) Jod geliefert wird, ist dann die Geschwindigkeit der Reaktion (III) festgelegt. Wegen der BODENSTEINSchen Stationaritätsbedingung⁴⁾ und dem stöchiometrischen Umsetzungsverhältnis der drei Teilreaktionen sind deren Geschwindigkeiten einander gleich, bzw. diese verhalten sich wie die stöchiometrischen Verhältniszahlen, mit denen die verschiedenen Stoffe in die Teilreaktionen eingehen. Es ist deshalb auch nicht korrekt, zu sagen, die langsamste Reaktion bestimmt die Geschwindigkeit (wie es vielfach geschieht), sondern geschwindigkeitsbestimmend ist die Teilreaktion mit der kleinsten Geschwindigkeitskonstante.

Bei Kettenreaktionen liegt im allgemeinen kein stöchiometrisches Verhältnis zwischen den Teilreaktionen vor. Die Bruttogeschwindigkeit v_{Br} hängt von der Geschwindigkeit des Primäraktes v_A und der Kettenlänge ν ab, denn es ist

$$v_{Br} = v_A \cdot \nu. \quad (1)$$

¹⁾ Vgl. auch J. A. CHRISTIANSEN, Z. physik. Chem. (B) 28 (1935) 303.
²⁾ J. EGGERT, Z. Elektrochem. 23 (1917) 8. ³⁾ A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 28 (1922) 224. ⁴⁾ Von neueren Arbeiten hierüber vgl. M. BODENSTEIN, Congr. Intern. d. Chim. Pura y Aplicada. 1934. Bd. II, S. 256. J. A. CHRISTIANSEN, loc. cit. A. SKRABAL, Z. Elektrochem. 42 (1936) 228.

Die Kettenlänge ν wieder ist durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten der eigentlichen Kettenreaktion v_B (bzw. des zu ihr gehörenden Reaktionszyklus) und der kettenabbrechenden Reaktion v_C bestimmt:

$$\nu = v_B/v_C. \quad (2)$$

Je nach dem speziellen Reaktionsmechanismus sind nun die drei Teilreaktionen v_A , v_B und v_C voneinander ganz unabhängig, oder durch mehr oder weniger komplizierte Beziehungen miteinander verbunden, so daß ein gleitendes Geschwindigkeitsverhältnis zwischen ihnen besteht. Infolgedessen ist der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion auf Kettenreaktionen nicht anwendbar. Am Beispiel der Polymerisationsreaktionen soll das jetzt näher erläutert werden.

Zur Demonstration allgemeiner Eigenschaften von Kettenreaktionen sind die Polymerisationsvorgänge besonders geeignet, weil für die Aufklärung ihres Reaktionsmechanismus besonders einfache Methoden ausgearbeitet worden sind, und weil diese Reaktionen, wenn sie im kondensierten Zustand vorgenommen werden, vielfach ohne Komplikationen homogen verlaufen. Für die Polymerisation des Styrols konnte gezeigt werden, daß die reaktionskinetische Kettenlänge gleich dem mittleren Polymerisationsgrad der entstehenden Makromoleküle \bar{P} ist¹⁾, also

$$\nu = \bar{P}. \quad (3)$$

Aus der gemessenen Bruttogeschwindigkeit und dem durch Molekulargewichtsbestimmung erhältlichen Polymerisationsgrad kann man daher sehr einfach die Geschwindigkeit des Primäraktes berechnen, denn es ist wegen (1) und (3)

$$v_A = v_{Br}/\bar{P}. \quad (4)$$

An einigen Beispielen soll nun zunächst gezeigt werden, daß kein konstantes Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Brutto- und Primärreaktion besteht.

Polymerisiert man Styrol bei variierter Konzentration, so verändern sich v_A , v_{Br} und P in der Weise, wie Tabelle 1 angibt²⁾. Man sieht, daß bei einer Erhöhung der Konzentration um etwa das 12fache die Bruttogeschwindigkeit auf das 217fache, die Geschwindigkeit des Primäraktes dagegen nur auf das 72fache erhöht wird. Das Geschwindigkeitsverhältnis v_{Br}/v_A , das nach (4) gleich dem Polymerisationsgrad ist, erhöht sich demnach auf das 3·2fache.

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. 47 (1941) 265.
geschwindigkeiten sind in Mol/Liter · sec angegeben.

²⁾ Sämtliche Reaktions-

Tabelle 1. Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol bei variiertter Konzentration (Lösungsmittel: Benzol; Temperatur: 132° C)¹⁾.

Konzentration	$v_{Br} \cdot 10^4$	\bar{P}	$v_A \cdot 10^4$
0.504	0.79	455	0.175
1.008	3.75	685	0.55
2.52	27.3	1090	2.50
6.05	195	1450	13.45

Etwas anders liegt der Fall bei Erhöhung der Temperatur, wie Tabelle 2 zeigt. Eine Temperaturerhöhung um 50° beschleunigt die Bruttoreaktion auf das 36fache, dagegen den Primärakt auf das 72.5fache. Das Verhältnis v_{Br}/v_A verändert sich also bei der in diesem Fall vorliegenden Beschleunigung der Gesamtreaktion um den Faktor 0.48, wie man an der Verkleinerung des Polymerisationsgrades erkennt.

Tabelle 2. Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol bei verschiedenen Temperaturen (Anfangsgeschwindigkeit)²⁾.

Temp. in °C	$v_{Br} \cdot 10^7$	P	$v_A \cdot 10^9$
79.5	0.197	2520	0.078
100.5	0.93	1920	0.485
113.5	2.12	1660	1.36
131.5	7.1	1260	5.64

Als drittes Beispiel sei die Beschleunigung der Polymerisation des Styrols durch Benzoylperoxyd angeführt (Tabelle 3). Bei Erhöhung der Peroxydkonzentration auf etwa das 30fache wird der Primärakt recht genau im gleichen Verhältnis beschleunigt, dagegen die Bruttogeschwindigkeit nur auf das 5.7fache. Infolgedessen sinkt die Geschwindigkeitsverhältnis v_{Br}/v_A auf etwa den 5. Teil.

Tabelle 3. Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol bei verschiedenen Peroxydkonzentrationen (Temperatur: 50° C)³⁾.

Peroxydkonz. Mol/Liter	$v_{Br} \cdot 10^4$	\bar{P}	$v_A \cdot 10^2$
0.0083	9.25	2015	4.6
0.0165	13.45	1420	9.45
0.0413	21.7	974	22.2
0.083	29.2	687	42.5
0.165	46.8	517	90.5
0.248	52.8	397	137

¹⁾ G. V. SCHULZ, A. DINGLINGER und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 43 (1939) 385. ²⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 137. ³⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 39 (1938) 246.

Regt man die Polymerisation des Styrols durch freie Radikale an, so treten ganz ähnliche Verhältnisse auf wie bei der Beschleunigung durch Benzoylperoxyd¹⁾. Eigenartige Beziehungen findet man jedoch, wenn man in Methacrylsäuremethylester freie Radikale entwickelt, wie Tabelle 4 zeigt. Hier wird der Primärakt in dem untersuchten Bereich auf das 26fache beschleunigt, dagegen verändert die Bruttoreaktion ihre Geschwindigkeit fast gar nicht. Das liegt daran, daß die Radikale etwa im gleichen Verhältnis, wie sie Ketten starten, auch solche abbrechen. Der Polymerisationsgrad und damit das Geschwindigkeitsverhältnis v_{Br}/v_A sinkt daher auf etwa $1/20$. In dem Konzentrationsbereich der radikalliefernden Substanz von 10 bis $40 \cdot 10^{-4}$ tritt sogar der eigenartige Fall ein, daß der Primärakt beschleunigt wird, dagegen die Bruttogeschwindigkeit um etwa 20% zurückgeht.

Tabelle 4. Polymerisationsgeschwindigkeit von Methacrylsäuremethylester bei verschiedenen Zusätzen von Tetrphenylbernsteinsäuredinitril (Temperatur: 132.5°)^{1) 2)}).

Konz. des Dinitrils $\cdot 10^4$	$v_{Br} \cdot 10^4$	\bar{P}	$v_A \cdot 10^7$
0	4.25	6250	0.68
2.15	5.2	4150	1.01
4.0	6.4	3200	2.0
6.0	7.95	1540	5.15
10.4	8.35	1220	6.85
20.0	7.8	760	10.3
40.0	6.8	388	17.5

Diese Beispiele zeigen mit aller Deutlichkeit, daß kein festes Geschwindigkeitsverhältnis zwischen den Teilreaktionen besteht, sondern daß dieses in weitem Umfang von den Reaktionsbedingungen abhängt. Man kann in manchen Fällen die Teilreaktionen, z. B. den Primärakt und den Kettenabbruch, ganz unabhängig voneinander beeinflussen (vgl. Tabelle 4), in anderen Fällen wieder hängen die Teilreaktionen auf Grund des Reaktionsmechanismus voneinander ab, jedoch nicht in stöchiometrischer Weise. Bei Beschleunigung der Polymerisation durch Peroxyde wird z. B. direkt nur der Primärakt,

¹⁾ G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. 47 (1941) 265. Die Radikale wurden in der Weise erzeugt, daß der flüssigen monomeren Substanz Tetrphenylbernsteinsäuredinitril zugesetzt wurde, das ähnlich dem Hexaphenyläthan reversibel in zwei freie Radikale zerfällt. ²⁾ Die angegebenen Zahlen sind auf denselben Maßstab wie in den Tabellen 1 bis 3 umgerechnet.

indirekt jedoch auch der Abbruch beschleunigt, da die in Reaktion befindlichen Ketten sich gegenseitig abbrechen. Durch Anwendung der BODENSTEINSchen Stationaritätsbedingung ließen sich diese Verhältnisse ohne Schwierigkeiten analysieren, so daß der Reaktionsmechanismus klar aufgezeigt werden konnte¹⁾.

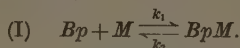
Von einer geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion in demselben Sinne wie bei den Stufenreaktionen kann man aus diesen Gründen in exakter Weise nicht sprechen. Wohl aber ist die Frage von Bedeutung, welches die Teilreaktion ist, die bei einem bestimmten Eingriff in das Reaktionsgeschehen unmittelbar beschleunigt wird. Diese Reaktion ist offenbar diejenige, über die man bei dem betreffenden Eingriff die Geschwindigkeit des Gesamtvorganges beeinflußt. Es sollte aber vermieden werden, diese Teilreaktion als geschwindigkeitsbestimmend zu bezeichnen, da dieser Ausdruck bereits in anderer Weise festgelegt ist.

Die Frage der unmittelbar beeinflussten Teilreaktion läßt sich meistens ohne grundsätzliche Schwierigkeiten beantworten. So konnte gezeigt werden, daß bei der Polymerisation Peroxyde nur den Primärakt beeinflussen, und daß dann das Wachstum und der Kettenabbruch automatisch von den durch das Peroxyd angeregten „aktiven Zentren“ aus weitergeht²⁾. Freie Radikale dagegen beeinflussen außer dem Primärakt auch den Kettenabbruch. Bei Veränderung der Konzentration des Monomeren werden sämtliche Teilreaktionen entsprechend ihrer Reaktionsordnung beeinflusst, während eine Temperaturerhöhung alle Teilreaktionen entsprechend ihren Aktivierungsenergien beschleunigt. Nimmt man die Polymerisation unter dem Einfluß von Alkalimetallen vor, so beschleunigen diese nach ZIEGLER³⁾ den Wachstumsvorgang. Inhibitoren setzen die Bruttogeschwindigkeit herab, indem sie den Kettenabbruch beschleunigen⁴⁾. So ist hier eine große Mannigfaltigkeit möglicher Einwirkungen gegeben, die sich nach den für Kettenreaktionen üblichen Methoden (mit den oben charakterisierten Erleichterungen für Polymerisationsreaktionen) in allen Einzelheiten erforschen lassen.

Eine klare Abgrenzung der bei Kettenreaktionen angewandten Begriffe ist auch deshalb wichtig, weil die Teilreaktionen oft ihrerseits aus mehreren Reaktionsstufen zusammengesetzt sind, von denen dann eine, falls ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen ihnen besteht, als die geschwindigkeitsbestimmende angesprochen werden kann.

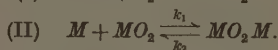
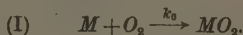
¹⁾ Vgl. die Arbeiten, aus denen die Tabellen entnommen sind. ²⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246. ³⁾ K. ZIEGLER und Mitarbeiter, Liebigs Ann. Chem. **511** (1934) 13, 45. ⁴⁾ K. K. JEU und H. N. ALYEA, J. Amer. chem. Soc. **55** (1933) 575. BREITENBACH, SPRINGER und HOREISHY, Ber. dtsh. chem. Ges. **71** (1938) 1438. G. G. FOORD, J. chem. Soc. London **1940**, 48.

Beispielsweise geht beim Styrol die Beschleunigung des Primäraktes durch Benzoylperoxyd in der Weise vor sich, daß in einem vorgelagerten Gleichgewicht zunächst eine Zwischenverbindung entsteht, die dann durch Umlagerung in das aktive Primärprodukt übergeht, von dem die Reaktionskette ausgeht¹⁾. Bezeichnen wir durch Bp das Benzoylperoxyd, mit M das Monomere, mit BpM die Zwischenverbindung und mit BpM^* das aktive Primärprodukt, so kommen wir zu folgendem Reaktionsschema



In diesem Fall besteht zwischen den Reaktionen (I) und (II) ein festes stöchiometrisches Verhältnis, da jedes nach (II) reagierende BpM -Molekül durch Reaktion (I) gebildet wird. Die Frage nach dem für den Primärvorgang geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschritt ist also sinnvoll. Die Versuche ergeben, daß von den drei Geschwindigkeitskonstanten k_3 die kleinste ist, so daß der Vorgang (II) hier in eindeutiger Weise die für den Primärakt geschwindigkeitsbestimmende Reaktion ist. Beim Vinylacetat ist, wie später CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL²⁾ zeigten, k_1 im Verhältnis zu k_3 kleiner, so daß die Geschwindigkeit des Primäraktes von den Reaktionen (I) und (II) etwa gleich stark abhängt³⁾. Beim Methacrylsäureester wieder gilt der gleiche Reaktionsmechanismus wie beim Styrol⁴⁾.

Komplizierter ist die Polymerisation des Methacrylsäureesters unter der Einwirkung von Luftsauerstoff⁴⁾. In diesem Fall bildet sich zunächst aus dem Monomeren M und dem Sauerstoff ein Peroxyd, und dieses reagiert dann mit einem weiteren Monomeren in der gleichen Weise wie das Benzoylperoxyd, so daß man den Primärakt in drei Stufen zu zerlegen hat:



¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 246.

²⁾ A. C. CUTHBERTSON, G. GEE und E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) **170** (1939) 300.

³⁾ Dieser Reaktionsmechanismus ist nach KAMENSKAJA und MEDWEDEW noch zu modifizieren (Acta physikochim. URSS. **13** (1940) 565.

⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche des Verfassers mit F. BLASCHKE.

Bei tiefen Temperaturen ist k_0 klein, und daher bestimmt der Vorgang (I) die Geschwindigkeit des Primäraktes. Bei höheren Temperaturen wird (I) stärker beschleunigt als (III), so daß dann der letztere Vorgang zum geschwindigkeitsbestimmenden wird.

Die oben charakterisierten Verhältnisse, besonders das Fehlen einer stöchiometrischen Abhängigkeit der Teilreaktionen voneinander, ist zwar bei Kettenreaktionen durch die Arbeiten von BODENSTEIN, HINSELWOOD und SEMENOFF seit langem bekannt, jedoch wurden in letzter Zeit besonders bei Polymerisationsreaktionen die Konsequenzen hieraus nicht immer ganz klar gezogen, so daß typische Scheinprobleme auftraten. Infolgedessen möchte ich vorschlagen, daß der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion auf den Gesamtvorgang von Kettenreaktionen grundsätzlich nicht angewandt wird. Wichtig ist dagegen der Begriff der unter bestimmten Bedingungen unmittelbar beeinflussten Teilreaktion. Für den Fall, daß ein Teilvorgang (z. B. der Primärakt) aus mehreren Reaktionsstufen besteht, zwischen denen stöchiometrische Verhältnisse herrschen, kann man in exakter Weise nach der für den Teilvorgang geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsstufe fragen.

Freiburg i. Br., Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie
des Chemischen Laboratoriums der Universität.

Über kristallin-flüssig auftretende aliphatische Monocarbonsäuren.

3. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten.

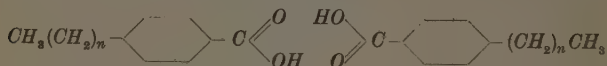
Von

Conrad Weygand, Rudolf Gabler und Joachim Hoffmann¹⁾.

(Eingegangen am 8. 6. 41.)

Die einfachste kristallin-flüssig auftretende Substanz wird in der *n*-Nonadien-(2,4)-säure aufgefunden. Die aus dieser Erkenntnis zu ziehenden grundsätzlichen Folgerungen werden diskutiert.

Der Molekülbau kristallin-flüssig (kr.fl.) auftretender Substanzen konnte in neuerer Zeit fortlaufend vereinfacht werden. Ausgehend von der lange bekannten trans-*p*-Methoxyzimtsäure war man über die *p*-*n*-Alkoxybenzoesäuren in den *p*-*n*-Alkylbenzoesäuren²⁾ bereits zu einem bemerkenswert einfachen Typus gelangt. Bisher war jedoch, mit Ausnahme der Cholesterinderivate und der Alkali- bzw. *TL*-1-salze von aliphatischen Monocarbonsäuren keine Substanz kr.fl. angetroffen worden, die nicht aromatische bzw. heterocyclische, benzoide Bauelemente enthalten hätte. Es war zu entscheiden, ob die Anwesenheit aromatischer oder überhaupt benzoider Ringsysteme für das Auftreten kristalliner Flüssigkeiten im Rahmen der vorwiegend bekannten Typen des Molekülbaues unerlässlich sei, oder ob, wie wir vermuteten, dem *p*-substituierten Benzolring z. B. in den Doppelmolekülen³⁾ der *p*-*n*-Alkylbenzoesäuren

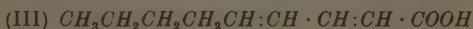
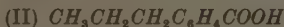
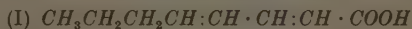


lediglich die Rolle einer Versteifung zukäme, die durch andere Bauelemente von ähnlicher Wirkung ersetzbar wäre.

¹⁾ Leipziger Diplomarbeit 1941. ²⁾ C. WEYGAND und R. GABLER, Z. physik. Chem. (B) 46 (1940) 270. ³⁾ Wie Herr W. KAST (Halle) kürzlich festgestellt hat, faßte D. VORLÄNDER schon im Jahre 1926 die kr.fl. Carbonsäuren als Doppelmoleküle auf, was aus einer nicht gedruckten Dissertation von FILS hervorgeht. Er hat das offenbar für so selbstverständlich gehalten, daß er später nicht darauf zurückgekommen ist. M. G. BENNETT und B. JONES (J. chem. Soc. London 1939, 420) haben dann zuerst in der Zeitschriftenliteratur von dieser Schreibweise Gebrauch gemacht.

Ob in einer homologen Reihe von sonst geeignetem Molekülbau-typus die kr.fl. Natur realisiert werden kann, hängt wesentlich von der Schmelztemperatur der kristallin-festen Formen ab. So ist die *p-n*-Propylbenzoesäure nicht kr.fl. zu erhalten, weil ihr Schmelzpunkt offenbar zu hoch liegt und die Substanz wegen ihrer großen Kristallisationsbereitschaft nicht bis in das — virtuelle — kr.fl. Gebiet unterkühlt werden kann. Bereits das nächsthöhere Glied der Reihe, die *p-n*-Butylbenzoesäure aber ist kr.fl., weil ihr Schmelzpunkt aus mehrfach diskutierten Gründen¹⁾ tief genug liegt.

Wir wählten als „Versteifung“ an Stelle des Benzolkernes die Gruppe $—CH=CH—CH=CH—$, welche in der schon bekannten²⁾ Oktadien(2,4)-säure (I) noch keine kr.fl. Eigenschaften hervorruft. Sie entspricht formelmäßig weitgehend der *n*-Propylbenzoesäure (II), die ebensowenig kr.fl. auftritt. Das nächsthöhere Homologe, die bisher unbekannte *n*-Nonadien(2,4)-säure oder ε -*n*-Propylsorbinsäure (III)

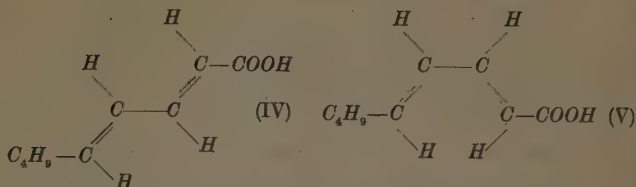


aber schmilzt bei 23° zu einer kristallinen Flüssigkeit auf, die alle Eigentümlichkeiten der schlierigen *Pl*-Formen (nematisch) aufweist und einen Klärpunkt von 49° besitzt. Die kr.fl. Schmelze läßt sich bis gegen 10°, in kleinen Tröpfchen noch weiter, unterkühlen, ohne daß dabei *Bz*-Formationen (smektisch) auftraten, was mit dem Verhalten der *p-n*-Alkylbenzoesäuren (siehe oben) wieder übereinstimmt.

Die Synthese der *n*-Nonadien(2,4)-säure geht vom *n*-Butylacrolein $C_4H_9 \cdot CH:CH \cdot CHO$ aus. Dieses wurde mit Malonsäure kondensiert und das Kondensationsprodukt durch Decarboxylierung in die Nonadiensäure übergeführt. Über die experimentellen Einzelheiten wird demnächst an anderer Stelle berichtet werden. Der Gang der Synthese sollte nach vorliegenden Analogien zum trans-trans-Isomeren (IV) führen, was durch die festgestellte kr.fl. Natur der Substanz bestätigt wird. Eine andere mögliche Stabilitätslage (V) entspricht noch genauer dem Modell der Propylbenzoesäure, es liegt aber kein Anhalt dafür vor.

¹⁾ C. WEYGAND und R. GABLER, Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 148.

²⁾ R. KUHN und M. HOFFER, Ber. dtsch. chem. Ges. 65 (1932) 170.



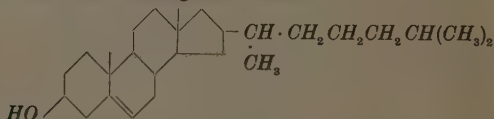
Die Erkenntnis der kr.fl. Natur einfacher, ungesättigter aliphatischer Monocarbonsäuren hat für die Theorie der kristallinen Flüssigkeiten in mehrfacher Hinsicht Bedeutung.

1. Das Baugesetz der kr.fl. Substanzen von D. VORLÄNDER ist erneut und an einem hervorragend einfachen Modell bestätigt.

2. Die merkwürdige Sonderstellung der quantitativ weit überragenden Gruppe kr.fl. Substanzen mit aromatischen bzw. benzoiden Bauelementen ist aufgehoben. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß „Dien-Analoge“ zahlreicher aromatischer, kr.fl. bekannter Substanzen zu erhalten sind, wenn geeignete Darstellungsmethoden für sie gefunden werden können.

3. Die kr.fl. Natur der Seifen, also der Alkali- oder Thalliumsalze von gesättigten, aliphatischen Monocarbonsäuren ist aller Wahrscheinlichkeit nach so zu deuten, daß von den starken Dipolkräften der Carboxylatgruppen Induktionswirkungen auf die benachbarten Kettenglieder ausgehen, die zu einer Versteifung führen.

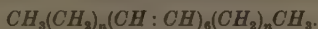
4. Die kr.fl. Natur der Cholesterinderivate verliert ebenfalls ihre bisherige Sonderstellung. Das kondensierte alicyclische Ringsystem bedingt wieder die nötige Versteifung, ohne die Schmelztemperaturen allzu hoch ansteigen zu lassen:



Die hier verzweigte, aliphatische Seitenkette entspricht als Flügelgruppe der *n*-Butylgruppe in der *n*-Butylbenzoesäure oder in der *n*-Nonadiensäure. Die meisten kr.fl. auftretenden Cholesterinderivate sind an der Hydroxylgruppe verestert, sie enthalten also das auch sonst günstige Sauerstoffatom als Kettenglied der linken Flügelgruppe. Alle bisher bekannten kr.fl. auftretenden Substanzen lassen sich auf das gleiche Urbild eines starren Stäbchens zurückführen.

Durch die Untersuchungen von C. WEYGAND und R. GABLER ist deutlich geworden, daß die Realisierung der kr.fl. Natur in erster Linie eine Frage der Konkurrenz von Kristallisationsbereitschaft und Bereitschaft zur *Pl*- oder *Bz*-Ordnung darstellt. Die bisher bekannten Kumulene und Polyene sind deshalb nicht kr.fl. zu erhalten, weil bei ihnen die Kristallisationsbereitschaft überwiegt. Auch Sorbinsäure, das Anfangsglied der Reihe, von der gehandelt wird, schmilzt zu hoch und kristallisiert zu leicht, als daß man sie kr.fl. erhalten könnte. Die Verlängerung der Kette durch Paraffinreste, also im Sinne von VORLÄNDER durch Flügelgruppen, hat in erster Linie den Effekt, daß die Schmelztemperaturen herabgedrückt werden. Mit der Kettenverlängerung fallen gewöhnlich, aus kürzlich dargelegten Gründen¹⁾, auch die Klärpunkte ab. Im Falle der Sorbinsäurehomologen ist aber ein Ansteigen zu erwarten, weil die Konvergenztemperatur der Klärpunkte hier von unten her erreicht werden muß. In der Tat besitzt die *n*-Undekadien(2,4)-säure oder ε -*n*-Amylsorbinsäure $C_6H_{13} \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot COOH$ einen *Pl*-Klärpunkt von 58° und einen Schmelzpunkt von 32°.

Die Sorbinsäurehomologen enthalten als Doppelmoleküle noch ein Ringsystem, die Doppelcarboxylgruppe. Es ist kaum zweifelhaft, daß auch dieses Bauelement sich durch eine „Diengruppe“ ersetzen läßt. Die einfachsten kr.fl. Substanzen wären dann nichts anderes als aliphatische Polyene mit niedriger Schmelztemperatur, etwa vom Typus



Es fragt sich nur, ob ihre Schmelztemperaturen nicht doch zu hoch liegen werden.

Jedenfalls aber sind nun Modelle für eingehende Untersuchungen vorhanden, bei denen zahlreiche bisher in Kauf zu nehmende Komplikationen fortfallen, und die es ermöglichen sollten, neben der morphologischen jetzt auch die energetische Seite des Problems weiter zu klären, als es bisher möglich war.

Der eine von uns (GABLER) steht zur Zeit im Felde; die experimentelle Durchführung dieses Teiles unseres Arbeitsprogramms durfte jedoch nicht länger aufgeschoben werden. Wir bitten die Fachgenossen, uns das Gebiet weiter zu überlassen.

¹⁾ Vgl. S. 125, Anm. 1; vgl. auch C. WEYGAND, Nova Acta Leopoldina, N. F., Band 9.

Messungen über die VAN DER WAALSSsche Adsorption von Gasen (H_2 , D_2 , CH_4 , N_2 und Ne) an Nickelplättchen.

Von

A. van Itterbeek und J. Borghs.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 7. 5. 41.)

Messungen wurden ausgeführt über die VAN DER WAALSSsche Adsorption von H_2 , D_2 , CH_4 , N_2 bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes und von Ne , H_2 und D_2 bei denen des flüssigen Wasserstoffes an Nickelplättchen.

Die Potentialtheorie von POLANYI konnte mit Hilfe dieser Messungen geprüft werden. Man findet eine gute Übereinstimmung mit dieser Theorie für N_2 , Ne und CH_4 . Wenn man die Potentialenergie von N_2 gegenüber die Adsorptionsoberfläche wiedergibt durch $q_{N_2}(v)$ und durch $q_{Ne}(v)$ die Adsorptionsenergie für Ne (v ist das sogenannte „Adsorptionsvolumen“), so findet man, daß: $q_{N_2}/q_{Ne} = \sqrt{a_{N_2}/a_{Ne}}$. a_{Ne} , a_{N_2} stellen die übereinstimmenden VAN DER WAALSSschen Konstanten dar. Weiter konnten wir auch noch zeigen, daß die POLANYISCHE Gleichung

$$Q = q + q_f$$

stimmt. Q bedeutet die aus den Isothermen berechnete Adsorptionswärme, q die POLANYISCHE Potentialenergie und q_f die Verflüssigungsenergie.

Für H_2 und D_2 findet man bei jeder Temperatur im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffes eine andere Potentialkurve, wobei das Potential von Wasserstoff größer ist als das von Deuterium, was sicherlich dem Einfluß der Nullpunktsenergie zuzuschreiben ist.

Andererseits stellt man fest, daß $q_{D_2}^{(0)}/q_{H_2}^{(0)} \approx 1$. Dies ist auch der Fall für die früheren Messungen von W. VAN DINGENEN und A. VAN ITTERBEEK¹⁾, und ebenso für die Messungen von A. VAN ITTERBEEK und W. VEREYCKEN²⁾ an H_2O und D_2O an Glasplättchen bei Zimmertemperaturen. Für diese beiden Gase findet man aber keine temperaturunabhängige Potentialfunktion.

Unsere experimentellen Ergebnisse konnten aber auch analytisch dargestellt werden, gemäß der Mehrschichtentheorie (wir sind also auch der Ansicht, daß sich mehrere Adsorptionsschichten bilden) von BRUNAUER, EMMETT und TELLER³⁾ mit Hilfe folgender Gleichung:

$$X = \frac{v_m c p}{(p_0 - p)[1 + (C - 1)p/p_0]}$$

Darin bedeutet v_m das adsorbierte Volumen, das einer gesättigten monomolekularen Schicht entspricht, und daher in direkter Beziehung zu der makroskopischen Oberfläche der adsorbierenden Nickelplättchen steht.

Wir haben festgestellt, daß in unserem Fall die mikroskopische Oberfläche ungefähr fünfmal größer ist als die makroskopische Oberfläche.

¹⁾ W. VAN DINGENEN und A. VAN ITTERBEEK, *Physica* **6** (1939) 49.

²⁾ A. VAN ITTERBEEK und W. VEREYCKEN, *Z. physik. Chem. (B)* **48** (1941) 131.

³⁾ BRUNAUER, EMMETT und TELLER, *J. Amer. chem. Soc.* **60** (1938) 309.

§ 1. Einleitung.

Im Zusammenhang mit unseren früheren systematischen Untersuchungen über die VAN DER WAALSSche Adsorption von Gasen bei niedrigen Temperaturen berichten wir jetzt über eine Reihe von Adsorptionsmessungen an Nickelplättchen bei Temperaturen des flüssigen Sauerstoffes und Wasserstoffes. 1939 haben wir gleichartige Adsorptionsmessungen publiziert an Kupferplättchen¹⁾. Aus diesen Messungen wurde abgeleitet, daß die POLANYISCHE Potentialtheorie im Einklang steht mit den experimentellen Ergebnissen. Wenn wir durch $q_A(v)$ die Adsorptionspotentialfunktion ($v = X/\delta$, X das adsorbierte Volumen und δ die Flüssigkeitsdichte) darstellen für ein bestimmtes Gas A und durch $q_B(v)$, die entsprechende Funktion für ein Gas B , so haben wir zeigen können, daß $q_A(v)/q_B(v) = \sqrt{a_A/a_B}$, wobei a_A und a_B die korrespondierenden VAN DER WAALSSchen Konstanten bedeuten.

Ebenso haben wir aus unseren jetzigen Messungen schließen können, daß die POLANYISCHE Theorie im Einklang steht mit den experimentellen Ergebnissen für Gase wie N_2 , Ne , CH_4 , H_2O und D_2O .

Für H_2 und D_2 haben wir folgende Erscheinungen beobachtet. Während für die gewohnten Gase die Potentialfunktion $q(v)$ unabhängig ist von der Temperatur, scheint dieses nicht der Fall zu sein für Wasserstoff und Deuterium im Temperaturgebiet des flüssigen Wasserstoffes. Man findet bei jeder Temperatur eine andere Potentialfunktion. Im Zusammenhang damit haben wir die früheren Messungen von VAN DINGENEN und VAN ITTERBEEK²⁾ über den Adsorptionsunterschied zwischen Wasserstoff und Deuterium, welche an Holzkohle im selben Temperaturgebiet ausgeführt wurden, aufs neue umgerechnet. Wir können dabei dieselbe Erscheinung feststellen wie für die Adsorption an Nickelplättchen. Wir sind der Ansicht, daß vielleicht diese Erscheinung mit dem Auftreten von diskreten Energiezuständen der Wasserstoff- und Deuteriummolekeln im Potentialfeld des adsorbierenden Körpers gebracht werden muß.

In gewissen Fällen, z. B. Wasserstoff und Deuterium, wo man erwarten kann, daß die Nullpunktsenergie im Adsorptionsvorgang bei sehr niedrigen Temperaturen eine Rolle spielen kann, ist es interessant, die POLANYISCHE Potentialfunktion zu benutzen. Andererseits

¹⁾ J. BORGHs und A. VAN ITTERBEEK, *Physica* 7 (1940) 17.

²⁾ W. VAN DINGENEN und A. VAN ITTERBEEK, *Physica* 6 (1939) 49.

kann man auch, wie einer von uns zusammen mit W. VEREYCKEN¹⁾ vor kurzem gezeigt hat, die VAN DER WAALSSche Adsorption mit Hilfe der Mehrschichtentheorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER²⁾ beschreiben.

Mit Hilfe dieser Theorie kann man die mittlere Adsorptionsenergie berechnen. Andererseits ist es auch möglich, Andeutungen über den Oberflächenzustand des adsorbierenden Materials zu bekommen. Man kann nämlich die Größe der mikroskopischen Oberfläche annähernd bestimmen, was vielleicht in der praktischen Katalysemessung bei chemischen Reaktionen ein gewisses Interesse haben möchte.

Wir vermochten unsere jetzigen Messungen mit Hilfe der Gleichung von BRUNAUER, EMMETT und TELLER zu beschreiben.

Für den Unterschied zwischen der Adsorption von Wasserstoff und Deuterium haben wir feststellen können, daß die Adsorption von Deuterium ungefähr 10% größer ist als die von Wasserstoff im Temperaturgebiet von flüssigem und festem Stickstoff und etwa 15% im Temperaturgebiet von flüssigem Wasserstoff. Eine Erklärung dafür würde man in erster Stelle suchen können in dem Unterschied zwischen den Nullpunktsenergien. Wenn man aber die erhaltenen Adsorptionspotentiale extrapoliert bis $v=0$ (Besetzung Null), so findet man, daß $q_{H_2}^{(0)}/q_{D_2}^{(0)} \approx 1$ ist. Das ist auch der Fall für die Messungen von VAN DINGENEN und VAN ITTERBEEK an Holzkohle.

Dieses Resultat kann man überraschend nennen, denn man würde in erster Linie einen Wert erwarten, der dem Verhältnis der Nullpunktsenergien gleicht.

Im Zusammenhang mit diesen Erscheinungen haben wir die Messungen von VAN ITTERBEEK und VEREYCKEN¹⁾ über H_2O und D_2O an Glasplättchen mit Hilfe der Potentialtheorie neu berechnet. Dabei haben wir ebenso gefunden, daß:

$$q_{H_2O}^{(0)}/q_{D_2O}^{(0)} = 1.06.$$

§ 2. Die Meßapparatur und die Meßmethode.

Die Meßmethode ist dieselbe wie bei unseren früheren Messungen an Kupferplättchen³⁾, die in der Mitteilung von VAN ITTERBEEK und VEREYCKEN¹⁾ beschrieben ist.

¹⁾ A. VAN ITTERBEEK und W. VEREYCKEN, Z. physik. Chem. (B) 48 (1941) 131.

²⁾ S. BRUNAUER, P. H. EMMETT und E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. 60 (1938) 309.

³⁾ Siehe Physica 7 (1940) 17.

Die Nickelplättchen wurden folgendermaßen hergestellt. Reines Nickelblech von Merck (0.5 mm dick) wurde bis auf eine Dicke von etwa 0.02 mm ausgewalzt. Diese Plättchen wurden in kleine Stückchen von etwa 1 mm² zerschnitten und diese in ein Gefäß aus Pyrexglas eingefüllt. Die makroskopische Adsorptionsoberfläche, welche von vornherein bestimmt wurde, entspricht ungefähr 19.244 dm².

Ehe die Adsorptionsmessungen angefangen wurden, wurde das Nickel folgender Weise bearbeitet. Nach einer 48stündigen Reduktion mit Wasserstoff bei ungefähr 350° C wurde es ebenso lange mit Hilfe einer Diffusionspumpe abgepumpt (Enddruck kleiner als 10⁻⁵ mm). Diese Operation wurde mehrmals wiederholt. Man konnte danach feststellen, daß die Messungen reproduzierbar waren. Die untersuchten Gase wurden sorgfältig vorbereitet und gereinigt durch mehrfache Verflüssigung und Destillation.

§ 3. Die Messungen.

I.

a) Messungen an Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen des flüssigen Stickstoffs.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind graphisch dargestellt in Abb. 1 (S. 132).

Man sieht, daß die Adsorption von Deuterium etwa 10% größer ist als die von Wasserstoff. Dies entspricht auch den früheren Messungen von VAN DINGENEN und VAN ITTERBEEK an Holzkohle. Man kann dabei noch folgendes bemerken. Bei Zimmertemperaturen, wo aktive Adsorption stattfindet, ist die Adsorption von Wasserstoff größer als diejenige von Deuterium. Für die VAN DER WAALSSche Adsorption findet also das Umgekehrte statt.

Es ist uns nicht gelungen die gefundenen Adsorptionsisothermen von Wasserstoff und Deuterium analytisch darzustellen. Vielleicht ist die Ursache dafür die, daß man es bei diesen Temperaturen noch teilweise mit aktiver Adsorption zu tun hat. Wie auch bei unseren früheren Messungen an Kupferplättchen findet man hier, daß die Adsorption und Desorption nicht völlig übereinstimmen. Wir stellen die überraschende Erscheinung fest, daß mehr Gas von den Plättchen abgegeben wurde als adsorbiert war. Diese Erscheinung ist folgenderweise zu erklären. Während der Reduktionsoperation hat es eine

aktivierte Adsorption von Wasserstoff gegeben¹⁾, und es scheint nun, daß diese aktiv adsorbierten Wasserstoffmolekeln bei niedrigen Temperaturen frei gelassen werden.

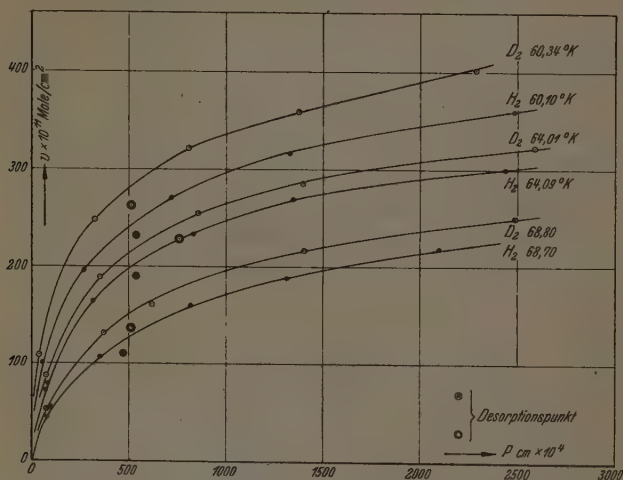


Abb. 1. Messungen an Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen von flüssigem Stickstoff.

b) Die Messungen über Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs sind graphisch dargestellt in Abb. 2.

Man sieht, daß die Adsorption von Deuterium etwa 15% größer ist als die von Wasserstoff. Auch hier stimmen natürlich Adsorption und Desorption nicht überein.

Wie man aus der Diskussion dieser Messungen sehen wird, können wir diese Messungen erklären mit der Mehrschichtentheorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER. Weiter haben wir auch die POLANYI'sche Theorie mit diesen Messungen in Zusammenhang gebracht.

¹⁾ Siehe eine demnächst erscheinende Arbeit von VAN ITTERBEEK und VAN DIN-GENEN in Physica.

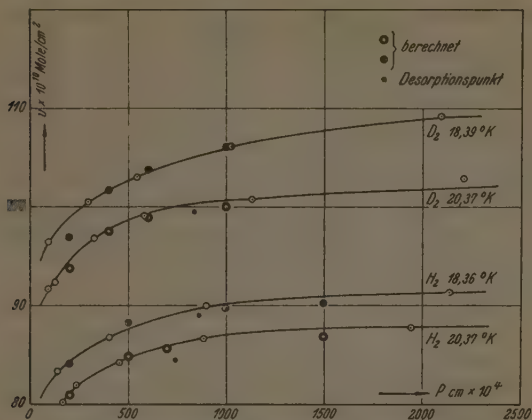


Abb. 2. Messungen an Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen von flüssigem Wasserstoff.

II. Messungen an Ne beim Siedepunkt des flüssigen Wasserstoffs.

Diese Messungen sind graphisch dargestellt in Abb. 3.

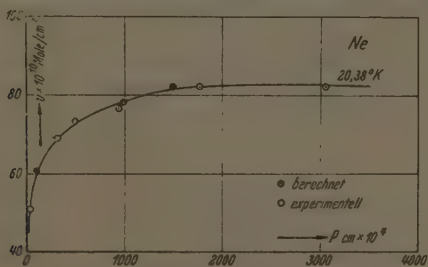


Abb. 3. Messungen an Ne bei 20.38°K .

Wenn man mit Hilfe der makroskopischen Oberfläche die Anzahl der Adsorptionsschichten berechnet, findet man für Neon ungefähr 5. Für Wasserstoff und Deuterium ungefähr 6. Für unsere Messungen an Kupferplättchen haben wir eine viele größere Anzahl Schichten gefunden (etwa 14 für Neon). Die Adsorption an Kupfer für die gleiche makroskopische Oberfläche ist also größer als für Nickel.

III. Messungen an Stickstoff und Methan bei Temperaturen des flüssigen Sauerstoffs.

Die Messungen an Stickstoff sind graphisch dargestellt in Abb. 4.

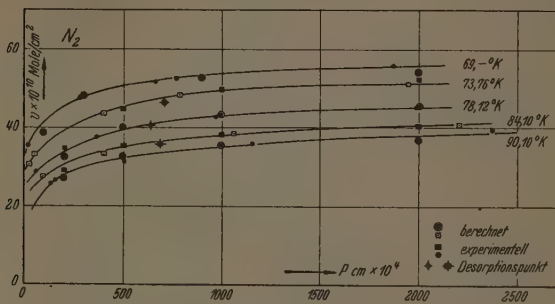


Abb. 4. Messungen an Stickstoff zwischen 90° K und 69° K.

Diese Messungen konnten auch mit der Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER erklärt werden und ebenfalls mit der POLANYI-schen Potentialtheorie. Dasselbe gilt auch für die

Messungen an Methan (siehe Abb. 5).

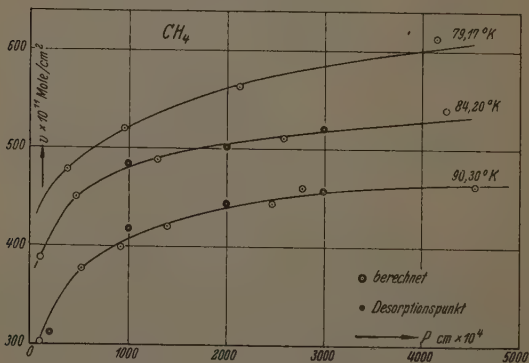


Abb. 5. Messungen an Methan zwischen 90° K und 79° K.

§ 4. Diskussion der Messungen.

A. Prüfung der POLANYIschen Theorie mit Hilfe der Messungsergebnisse.

Die POLANYIsche Theorie kann in folgender Weise zusammengefaßt werden. POLANYI setzt $v = X/\delta$, wobei X das adsorbierte Volumen darstellt, übereinstimmend mit einem Gleichgewichtsdruck p , und δ die Flüssigkeitsdichte bei dieser Temperatur ist. Er nimmt also an, daß das adsorbierte Gas annähernd sich im flüssigen Zustand an der Oberfläche befindet. v hat die Dimension eines Volumens und wird das „Adsorptionsvolumen“ genannt.

Das Adsorptionspotential nimmt in der POLANYIschen Theorie die Form an: $q = RT \ln p_0/p$, wobei p_0 der Sättigungsdruck des verflüssigten Gases bei der Temperatur T ist.

q stellt also den Unterschied dar zwischen der gesamten Adsorptionsenergie und der Verflüssigungsenergie. Wenn man die gesamte Adsorptionsenergie mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung aus den Adsorptionsisothermen berechnet, so findet man:

$$RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_x \approx q + RT^2 \frac{d \ln p_0}{dT}. \quad (1)$$

Von LONDON¹⁾ und POLANYI²⁾ konnte gezeigt werden, daß die Adsorptionspotential $q(v)$ nicht von der Temperatur abhängt. Für ein bestimmtes Gas würde sich also aus den experimentell gefundenen Adsorptionsisothermen dieselbe $q(v)$ -Funktion berechnen. Weiter haben LONDON und POLANYI noch gezeigt, daß für zwei Gase $q_A(v)/q_B(v) = \sqrt{a_A/a_B}$; a_A , a_B sind dabei die übereinstimmenden VAN DER WAALSSchen Konstanten.

1. Wir haben die POLANYIsche Theorie in der vorliegenden Arbeit geprüft mit Hilfe unserer Messungen an N_2 , Ne und CH_4 .

Für diese Gase konnte man erwarten, daß man es mit einer reinen VAN DER WAALSSchen Adsorption zu tun hätte. In Abb. 6 (S. 136) sind die berechneten POLANYIschen Potentialkurven für N_2 , Ne und CH_4 graphisch wiedergegeben. Man sieht, daß man für die verschiedenen Gase eine temperaturunabhängige Potentialfunktion bekommt.

¹⁾ F. LONDON, Z. physik. Chem. (B) 11 (1931) 222. Z. Physik 63 (1930) 245.

²⁾ M. POLANYI, Trans. Faraday Soc. 1932, 316.

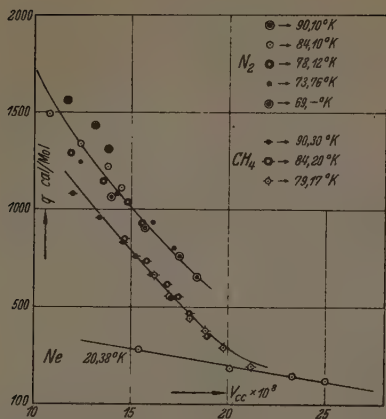


Abb. 6. Potentialkurven für Stickstoff, Neon und Methan.

Tabelle 1.

Gase		$v_{cm^3} \cdot 10^4$	$a \cdot 10^4$	$\sqrt{a_1/a_2}$	$q(v)$ cal/Mol	$q_1(v)q_2(v)$
1	HC_4	15	44.9	3.4	790	2.8
2	Ne		4.2		285	
1	CH_4	18	44.9	3.4	460	1.9
2	Ne		4.2		235	
1	CH_4	13	44.9	3.4	1010	3.2
2	Ne		4.2		318	
1	N_2	12	27.7	2.7	1395	4.2
2	Ne		4.2		335	
1	N_2	15	27.7	2.7	1010	3.5
2	Ne		4.2		285	
1	N_2	17	27.7	2.7	800	3.2
2	Ne		4.2		250	

Wie man feststellen kann, ist die Übereinstimmung sehr befriedigend zu nennen.

2. Vergleich zwischen den Adsorptionsergebnissen für Wasserstoff und Deuterium und der Potentialtheorie.

Wenn man für diese beiden Gase die Potentialfunktion aus den Adsorptionsisothermen berechnet (siehe Abb. 7), findet man bei jeder Temperatur eine der anderen Temperatur gegenüber parallel ver-

schobene Gerade. Man bekommt also keine einzige Potentialfunktion für jedes der beiden Gase. Dabei ist auch die Potentialfunktion für Wasserstoff größer als die für Deuterium, was man dem Unterschied

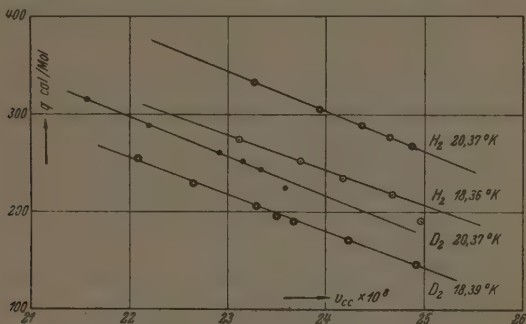


Abb. 7. Potentialkurven von Wasserstoff und Deuterium an Nickelplättchen.

zwischen den Nullpunktsenergien zuschreiben könnte. Wenn man aber diese Geraden extrapoliert bis $v=0$, findet man: $q_{H_2}^{(0)}/q_{D_2}^{(0)} \approx 1$, während man doch erwarten könnte, daß dieses Verhältnis gleich $6183.5/4394.5 \approx 1.41$ sein würde.

Im Zusammenhang damit haben wir die Potentialkurven, indem wir die Adsorptionsmessungen von A. VAN ITTERBEEK und W. VAN DINGENEN an Holzkohle benutzten, berechnet bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffes (siehe Abb. 8).

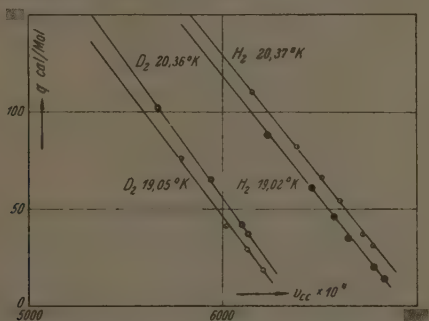


Abb. 8. Potentialkurven für Wasserstoff und Deuterium an Holzkohle.

Auch hier findet man dieselbe Erscheinung wie an den Nickelplättchen, parallele Kurven und $q_{H_2O}^{(0)}/q_{D_2O}^{(0)} \approx 1$.

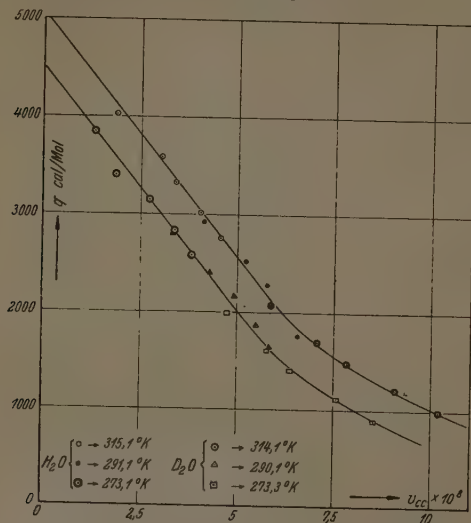


Abb. 9. Potentialkurven von H₂O und D₂O an Glasplättchen.

Schließlich haben wir noch die Potentialkurven berechnet für H₂O und D₂O mit Hilfe der Messungen von A. VAN ITTERBEEK und W. VEREYCKEN an Glasplättchen bei Zimmertemperaturen (siehe Abb. 9).

Man findet hier erneut $q_{H_2O}^{(0)}/q_{D_2O}^{(0)} = 1.06$.

Tabelle 2. Adsorptionswärme von Stickstoff.

$T^{\circ}K$	X cm ³ /m ²	Q cal/Mol	q cal/Mol	$q + q_f$
75.94	0.750	3480	1470	2803
	0.800	3190	1368	2701
	0.850	3070	1246	2579
	0.900	2950	1150	2483
	0.950	2930	1057	2390
71.38	0.900	2900	1215	2548
	0.950	2530	1120	2453
	1.000	2230	1036	2369
	1.050	2210	950	2283

Schließlich haben wir mit Hilfe der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Formel die Adsorptionswärme Q berechnet für N_2 , H_2 und D_2 . Die Ergebnisse gibt Tabelle 2.

Weiter haben wir untersucht, ob die POLANYISCHE Gleichung $Q = q + q_f$ anwendbar ist.

Aus einem Vergleich zwischen den Werten der Kolonnen 4 und 5 der Tabelle 2 ergibt sich die befriedigende Übereinstimmung. Ebenso stellt man für CH_4 eine gute Übereinstimmung fest zwischen Q und die Summe $q + q_f$.

Aus der Tabelle 3 sieht man, daß die Adsorptionswärmen Q für Wasserstoff Q_{D_2}/Q_{H_2} und Deuterium praktisch konstant sind. Man findet, daß $\varphi_D/\varphi_{H_2} \approx 1.25$.

Andererseits kann man feststellen, daß das Verhältnis zwischen den Verflüssigungswärmen gleich $302/218 \approx 1.38$ ist.

Tabelle 3. Adsorptionswärme von Wasserstoff und Deuterium bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffes.

X cm ² /m ²	T °K	Q_{H_2}	Q_{D_2}	Q_{H_2}/Q_{D_2}
1.833	H_2 19.36	390	495	1.27
1.856		352	443	1.26
1.889		327	403	1.23
1.930	D_2 19.38	310	388	1.25
1.945		319	400	1.25

B. Vergleich zwischen der Theorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER und unseren Messungen.

In einer früheren Arbeit haben A. VAN ITTERBEEK und W. VEREYCKEN nachgewiesen, daß man die VAN DER WAALSSche Adsorption von Gasen bei niedrigen Temperaturen beschreiben kann mit Hilfe der Mehrschichtentheorie von BRUNAUER, EMMETT und TELLER.

Die analytische Form der Adsorptionsisothermen, welche dieser Theorie entspricht, kann man schreiben:

$$X = \frac{v_m C p}{(p_0 - p)[1 + (C - 1)p/p_0]} \quad (2)$$

Darin ist v_m das adsorbierte Volumen, das einer gesättigten monomolekularen Schicht entspricht, unter Zugrundelegung der makroskopischen Oberfläche. Die Konstante C bezieht sich auf die mittlere Adsorptionsenergie der Gleichung $E_a - E_f = RT \ln C$, wo E_a und E_f die Adsorptions- und die Verflüssigungsenergie sind. p_0 ist der Sättigungsdruck, p ist der Gleichgewichtsdruck.

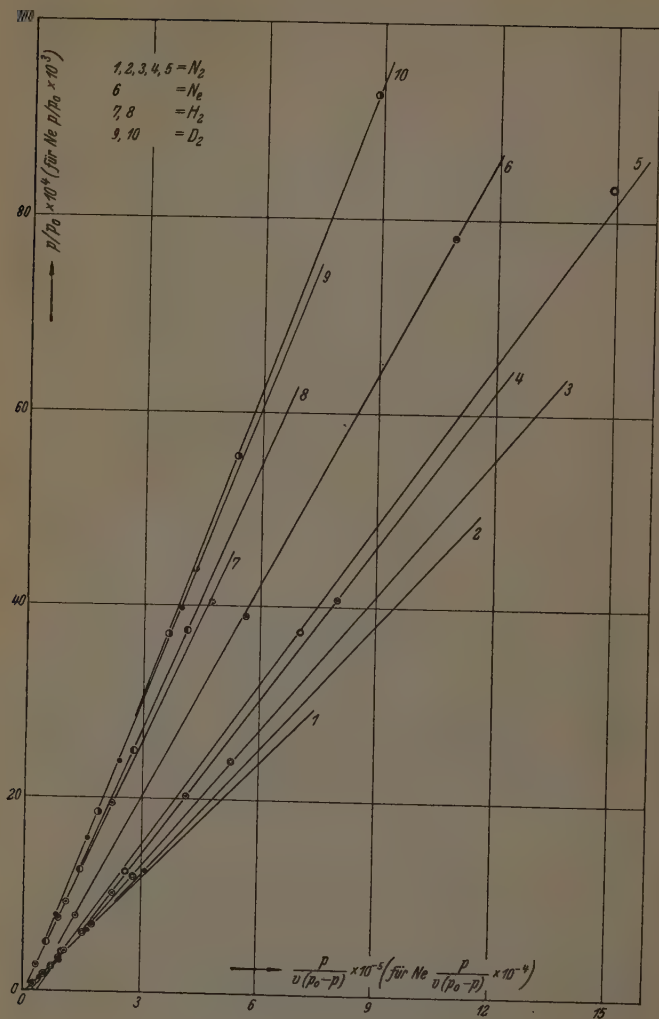


Abb. 10.

Um diese Gleichung (2) mit den experimentell bestimmten Adsorptionsisothermen zu vergleichen, haben wir $p/v(p_0 - p)$ als Funktion von p/p_0 aufgetragen (siehe Abb. 10).

Man sieht, daß man Gerade bekommt, welche übereinstimmen mit der Gleichung

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{C - 1}{v_m C} \frac{p}{p_0} \quad (3)$$

Die Koeffizienten dieser Geraden wurden berechnet und daraus die Konstanten v_m und C . Die berechneten Werte sind angegeben in Tabelle 4.

Tabelle 4.

Gas	Nr. der Geraden	$T^\circ \text{K}$	$v_m \cdot 10^{10}$ Mole/cm ²	$C \cdot 10^{-4}$
N_2	1	90·10	38·31	3·675
	2	84·10	42·25	1·638
	3	78·12	47·50	0·8863
	4	73·76	55·52	0·4101
	5	69·00	55·25	0·5484
Ne	6	20·38	73·47	0·0573
H_2	7	20·37	87·72	4·560
	8	18·36	91·32	2·330
D_2	9	20·37	101·8	1·455
	10	18·39	107·7	0·4755

Die voll ausgezogenen Kurven der Abb. 1 bis 5 sind mit Hilfe der berechneten Werte v_m und C dargestellt.

Schließlich haben wir einen Zusammenhang zwischen der makroskopischen Oberfläche und der Konstante v_m zu errechnen versucht, gemäß der Formel: $v_m \cdot 6 \cdot 06 \cdot 10^{23} \cdot \sigma^2 = 1 \text{ cm}^2$, wobei σ der Durchmesser der Molekeln ist. Die Ergebnisse dieser Vergleichsversuche sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5.

Gas	$T^\circ \text{K}$	$v_m \cdot 10^{10}$ Mole/cm ²	σ Å	$v_m \cdot 6 \cdot 06 \cdot 10^{23} \cdot \sigma^2$ cm ²
H_2	20·37	87·72	3·24	5·58
	18·36	91·32		5·81
D_2	20·37	101·8	3·24	6·48
	18·39	107·7		6·85
Ne	20·38	73·47	3·16	4·44
	90·10	38·31		3·35
	84·10	42·25		3·70
N_2	78·12	47·50	3·80	4·16
	73·76	55·52		4·85
	69·00	55·25		4·83
CH_4	90·30	45·78	4·25	4·65
	84·20	48·54		5·32

Aus der Tabelle geht hervor, daß die mikroskopische Oberfläche ungefähr fünfmal größer ist als die makroskopische Oberfläche.

Schließlich sei bemerkt, daß diese Methode uns demnach ein Mittel angibt, um die Größe der mikroskopischen Oberfläche indirekt zu bestimmen. Im Zusammenhang mit Katalyseerscheinungen kann dies eine gewisse praktische Anwendung finden.

Löwen (Belgien), Physikalisches Laboratorium der Universität.
3. Mai 1941.

Berichtigung

zu der Arbeit

Die retrograde Umwandlung von ND_4Br . II.

Das piezoelektrische Studium

von A. SMITS und P. G. MEERMAN, Z. physik. Chem. (B) 49 (1941) 13.

S. 20. In der Fußnote 1, Zeile 6 von oben, muß es heißen: Weil die Röntgenaufnahmen hier zu einer Struktur mit einem Symmetriezentrum führen, muß hier usw. statt: Weil die Röntgenaufnahmen immer zu einer Struktur mit einem Symmetriezentrum führen, muß hier usw.

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

Zur Kenntnis der Molwärme organischer Dämpfe. I.

Das Meßverfahren und vorläufige Ergebnisse.

Von

A. Eucken und B. Sarstedt.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 5. 41.)

Die von BLACKETT, HENRY und RIDEAL angegebene Strömungsmethode wird nach Anbringung einiger Ergänzungen und Verbesserungen zur Messung der Molwärme einiger Dämpfe benutzt.

Die bisher bei 200° C erreichte Genauigkeit ist auf etwa 1% und bei 300° auf etwa 2% einzuschätzen; doch wird sie sich nach Beseitigung einiger noch vorhandener Mängel der Apparatur mindestens verdoppeln lassen.

Die Messungen führten zu folgenden Ergebnissen: Bei Benzol wird der Temperaturverlauf der C_p -Werte bestätigt, wie er sich aus den von KOHLRAUSCH angegebenen (ergänzten) Normalschwingungen ergibt. Bei Tetrachlorkohlenstoff ergibt sich infolge der Anharmonizität der Schwingungen eine Erhöhung der C_p -Werte gegenüber den mittels der PLANCKschen Formel zu berechnenden um etwa 1 cal/Mol. Bei den aliphatischen Kohlenwasserstoffen C_6H_{12} bis C_7H_{16} liegen die Molwärmen bereits bei 180° C wesentlich (um 3·5 bis etwa 7 cal) höher als die wenigen bisherigen experimentell ermittelten Literaturwerte, dagegen um etwa 1 (bei normalen Kohlenwasserstoffen) bis 2 cal (bei Isoverbindungen) tiefer als die nach PITZER theoretisch zu erwartenden Werte.

Einleitung.

Im Verlauf der vergangenen Jahre ist es zwar gelungen, unsere Kenntnisse über die Molwärme der einfacheren Gase sehr weitgehend zu vervollständigen und abzurunden, doch besteht hinsichtlich der Molwärme dampfförmiger, aus größeren (organischen) Molekeln aufgebauter Stoffe gegenwärtig noch eine beträchtliche Unsicherheit. Die Ursache hierzu beruht darauf, daß wir hier nur über eine recht kleine Anzahl von Präzisionsmessungen verfügen, daß aber auch die theoretische Berechnung, vor allem wegen der Kompliziertheit des gesamten Spektrums der Normalschwingungen derartiger Stoffe auf Schwierigkeiten stößt.

Kürzlich ist nun von PITZER¹⁾ ein sehr bemerkenswerter Versuch unternommen worden, die theoretische Berechnung der Molwärme (sowie der sonstigen calorischen Größen) wenigstens für eine Anzahl

¹⁾ K. S. PITZER, J. chem. Physics 8 (1940) 711.

von Kohlenwasserstoffen systematisch und bis in alle Einzelheiten hinein durchzuführen, wobei sich freilich Abschätzungen einiger in den Formeln auftretender Parameter nicht ganz vermeiden ließen. Das wesentliche Ergebnis dieser Untersuchung, welches PITZER freilich selbst nicht hervorhebt, besteht nun darin, daß die nach seinen Angaben zu berechnenden Molwärmen durchweg nicht unwesentlich höher sind als fast sämtliche bisher vorliegende Messungsergebnisse¹⁾. Es erschien daher dringend wünschenswert, die Molwärmen einiger Kohlenwasserstoffe erneut mittels einer exakt arbeitenden Methode zu bestimmen.

I. Allgemeines über das Meßverfahren.

Wir wählten die zuerst von BLACKETT, HENRY und RIDEAL²⁾ angegebene und von HENRY³⁾ sowie OKAMURA⁴⁾ an einigen einfachen Gasen bereits praktisch erprobte Strömungsmethode⁵⁾. Allerdings konnte diese nicht ohne weiteres in der von den genannten Autoren angegebenen Gestalt übernommen werden, sondern bedurfte noch einiger Abänderungen und Ergänzungen, um sie speziell für die Untersuchung von Dämpfen verwenden zu können. Es sei bereits an dieser Stelle bemerkt, daß die bisher mit unserer Apparatur erreichte Genauigkeit bei 450° K auf etwa 0·8 bis 1·0%, bei 590° K auf etwa 2% einzuschätzen ist; doch besteht kein Zweifel, daß durch An-

¹⁾ PITZER vergleicht nur einige berechnete und beobachtete Entropiewerte bei 298° K miteinander. Auch hier sind die berechneten Zahlen höher als die experimentell bestimmten; der Unterschied ist zwar kleiner als bei den Molwärmen; doch rührt dies einfach daher, daß die Berechnung der Molwärmen (um diese mit den Beobachtungsergebnissen vergleichen zu können) für eine wesentlich höhere Temperatur durchgeführt werden muß, wo die von den inneren Freiheitsgraden herrührenden Beiträge sehr viel stärker ins Gewicht fallen. Überdies ist die Molwärme gegenüber Fehlern der für die Berechnung nötigen Parameter ohnehin empfindlicher als die Entropie. ²⁾ P. M. S. BLACKETT, P. S. H. HENRY und E. K. RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) 126 (1930) 319. ³⁾ P. S. H. HENRY, Proc. Roy. Soc. London (A) 133 (1931) 492. ⁴⁾ T. OKAMURA, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. 22 (1933) 519. ⁵⁾ Die im Gebiete tieferer Temperaturen ausgezeichnet bewährte LUMMER-PRINGSHEIMSche Präzisionsmethode ist für das Gebiet höherer Temperaturen weniger geeignet, da hier in der Gegend von Atmosphärendruck die Geschwindigkeit der Wiedererwärmung unmittelbar nach der adiabatischen Expansion zu groß wird. Man kann diesen Mangel zwar beheben, indem man bei erhöhtem Druck arbeitet (A. EUCKEN und O. MÜCKE, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 167), doch bedarf es hierzu eines verhältnismäßig großen experimentellen Aufwandes, wodurch selbstverständlich die Ausbeute an Messungsergebnissen stark beeinträchtigt wird.

bringung einiger weiterer Ergänzungen und Verbesserungen eine nicht unwesentliche Steigerung der Genauigkeit möglich sein wird, wodurch man in den Besitz eines für höhere Temperaturen geeigneten Verfahrens gelangen würde, das in bezug auf seine Leistungsfähigkeit dem LUMMER-PRINGSHEIMSchen (im Gebiete tieferer Temperaturen) etwa ebenbürtig ist.

Die Methode beruht auf folgendem Meßprinzip: Ein dünnes Metallröhrchen R (Abb. 1) wird an seinen Enden E_1 und E_2 auf gleicher und konstanter Temperatur gehalten und im mittleren Teil

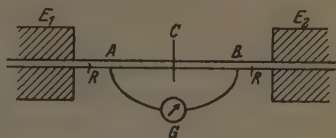


Abb. 1. Schematische Darstellung des Calorimeters.

mit Wechselstrom aufgeheizt. Dann bildet sich längs des Röhrchens eine parabelähnliche, zur Mitte C symmetrische Temperaturverteilung aus. Läßt man nun ein Gas durch das Röhrchen von E_1 nach E_2 strömen, das beim Einstömen die Temperatur von E_1 hat, so wird die linke Hälfte des Röhrchens etwas abgekühlt, die rechte Hälfte dagegen etwas erwärmt. Beide Effekte sind in Abb. 2 graphisch dargestellt. Die

ausgezogene Kurve stellt die Temperaturverteilung ohne Strömung dar, die gestrichelte die mit Strömung. Bringt man nun symmetrisch zur Mitte C in A und B (Abb. 1) ein Differentialthermoelement an, wie man es erhält, wenn man in A und B Drähte gleichen Materials anlötet und diese direkt mit einem Galvanometer G verbindet, so ist ohne Strömung der Galvanometer-

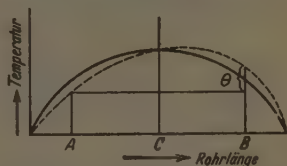


Abb. 2. Temperaturverlauf am Strömungsröhrchen ohne Strömung (ausgezogene Kurve) und mit Strömung (gestrichelte Kurve).

ausschlag Null. Mit Strömung erhält man einen Ausschlag Θ (Abb. 2).

Dieser Ausschlag Θ ist für kleine Strömungsgeschwindigkeiten \dot{n} (Mol/sec) proportional der Strömungsgeschwindigkeit, ferner proportional der Molwärme C_p . Es gilt also die Beziehung:

$$\Theta = C \dot{n} C_p, \quad (1)$$

worin C eine Konstante darstellt. Für zwei verschiedene Gase 1 und 2 gilt daher:

$$C_{p_2} = (\Theta_2 \dot{n}_1 / \Theta_1 \dot{n}_2) C_{p_1}. \quad (2)$$

Setzt man also C_{p_1} als bekannt voraus, so kann man allein durch

Messung von Θ und \dot{n} der zu messenden Substanz und einer Vergleichssubstanz C_{p_2} bestimmen.

Für größere Strömungsgeschwindigkeiten ist Gleichung (1) nicht mehr gültig. Es ist dann eine Potenzreihe anzusetzen¹⁾

$$\Theta = C_1(\dot{n}C_p) + C_2(\dot{n}C_p)^2 + C_3(\dot{n}C_p)^3 + \dots, \quad (3)$$

worin $C_1, C_2, C_3 \dots$ Konstanten sind, von denen C_1 nur von einigen Eigenschaften der Apparatur abhängen soll, C_2 und C_3 aber überdies noch von solchen des strömenden Gases. Nun kann sich aber der Betrag von Θ infolge des symmetrischen Baues der Apparatur nicht ändern, wenn man die Strömungsgeschwindigkeit umkehrt; infolgedessen müssen sämtliche Glieder mit geraden Potenzen fortfallen. Gleichung (3) reduziert sich deshalb auf die Form

$$\Theta = C_1(\dot{n}C_p) + C_3(\dot{n}C_p)^3 + \dots. \quad (4)$$

Will man diese Gleichung auswerten, so empfiehlt es sich, sie durch \dot{n} zu dividieren:

$$\Theta/\dot{n} = C_1C_p + C_3\dot{n}^2C_p^3 + \dots. \quad (5)$$

Man gelangt somit wieder zu Gleichung (1) zurück, wenn man \dot{n} gegen Null gehen läßt.

Die Methode muß sicher frei von systematischen Fehlern sein, wenn sich zeigen läßt, daß sich

1. die Extrapolation der Gleichung (5) auf Gleichung (1) einwandfrei durchführen läßt,
2. C_1 tatsächlich nicht von irgend welchen Eigenschaften des Gases abhängt.

Zu 1. Für die Extrapolation stehen im Prinzip zwei Möglichkeiten offen:

a) Man wählt so geringe Strömungsgeschwindigkeiten, daß Θ sich noch als eine lineare Funktion von \dot{n} darstellen läßt. Dieser Weg erfordert ein sehr empfindliches Galvanometer zur Messung von Θ , um einigermaßen große Ausschläge zu erhalten. Nachteilig sind hierbei die stark ins Gewicht fallenden parasitären Thermokräfte und nicht zu vermeidende Induktionsströme.

b) Man stützt sich im Prinzip auf Gleichung (5), indem man mit etwas größeren Strömungsgeschwindigkeiten arbeitet, wobei man es aber so einzurichten hat, daß die Glieder mit einer höheren Potenz als 3 nicht mehr ins Gewicht fallen. Im einzelnen wird die praktische

¹⁾ Vgl. BLACKETT, HENRY und RIDEAL, loc. cit., S. 323.

Durchführung dieser Extrapolation (unter Verwendung eines Ausgleichsverfahrens) im Abschnitt IV besprochen werden.

Zu 2. Daß es sich bei C_1 um eine reine Apparatekonstante handeln muß, folgt aus der einfachen Tatsache, daß sich bei einer sehr kleinen Strömungsgeschwindigkeit über den ganzen Querschnitt des Meßrohres die gleiche Temperatur einstellen muß; Wärmeübergangszahl und Wärmeleitfähigkeit des Gases spielen dann keine Rolle mehr. Andere Gaseigenschaften außer C_p und η kommen aber für Θ nicht in Frage. Der Sicherheit wegen kontrollierten wir dieses Ergebnis noch durch Verwendung verschiedener Eichgase bei der Auswertung der (extrapolierten) Ergebnisse mittels Gleichung (2).

Es ist noch zu erwähnen, daß K. BENNEWITZ und O. SCHULZE¹⁾ kürzlich auf ähnlichem Prinzip eine Strömungsmethode ausgearbeitet haben. Der Temperaturgradient längs des Röhrchens wird hier nicht durch Heizung erzeugt, sondern dadurch, daß man die Enden des Röhrchens auf verschiedener, aber konstanter Temperatur hält. Bei strömendem Gas tritt dann zunächst ebenfalls ein Durchgang des linearen Temperaturanstieges ein, der durch eine besondere Heizung beseitigt wird. Die hierbei aufzuwendende Heizenergie liefert dann ein unmittelbares Maß für die spezifische Wärme. Über die Bewährung dieser Methode ist zur Zeit noch kein endgültiges Urteil möglich. Jedenfalls können wir der Bemerkung der Autoren, daß es sich bei der BLACKETT-HENRY-RIDEALSchen Methode um schwer zu übersehende Verhältnisse handle, nicht zustimmen; hinsichtlich ihrer experimentellen Durchführung ist sie auf alle Fälle einfacher.

II. Einzelheiten der Apparatur.

Eine Gesamtskizze der Apparatur zeigt Abb. 3. Der Apparat gliedert sich von links nach rechts in

1. die Substanzeinführungen (A) für
 - a) Luft als Eichgas L ,
 - b) Gase G ,
 - c) Dämpfe D ,
2. Verschlüsse V ,
3. das Calorimeter K ,
4. den Thermostaten O ,
5. die Wechselstromheizung des Strömungsrohres.
6. die Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit R ,
7. die Meßvorrichtung für die Strömungsgeschwindigkeit S ,
8. eine Abpumpvorrichtung P ,
9. Heizungen der Dampfleitung,
10. die elektrische Meßanordnung.

¹⁾ K. BENNEWITZ und O. SCHULZE, Z. physik. Chem. (A) 186 (1940) 299.

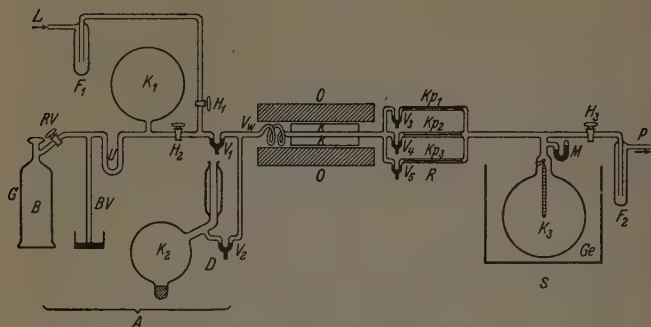


Abb. 3. Gesamtapparat.

1. Die Substanzeinführung.

a) Die Luft wird unter Atmosphärendruck bei L in die Apparatur eingeführt und in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle F_1 von Kohlensäure und Wasserdampf befreit.

b) Sonstige Gase können direkt aus einer Bombe B entnommen werden. Ein LE-ROSSIGNOL-Ventil RV dient zur Einstellung kleinster Strömungsgeschwindigkeiten. Das Blubberventil BV mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gestattet die Herstellung von annähernd Atmosphärendruck. Die Anordnung ist so getroffen, daß ein Überdruck gegen die äußere Atmosphäre von höchstens 4 mm Hg eintritt. Phosphorpentoxyd in dem U-Rohr U dient zur Absorption von Wasserdampf. Der Kolben K_1 von 2 l Inhalt wirkt als Puffervolumen zur Ausschaltung von Druckschwankungen beim Entweichen des Gases im Blubberventil.

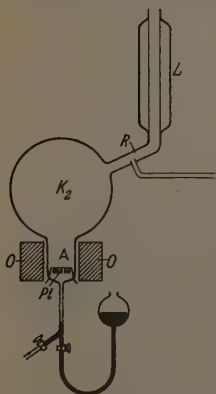


Abb. 4. Destillationsgefäß.

c) Die Dämpfe werden erzeugt in einem Destillationsgefäß Abb. 4. Dieses ist so ausgebildet, daß an dem Kolben K_2 von 0.5 l Inhalt sich ein Ansatz A von 40 cm³ befindet zur Aufnahme der Flüssigkeit. So ist es möglich, eine Messung mit 20 bis 40 cm³ Substanz durchzuführen. Der Verbrauch bei einer vollen Messung beträgt höchstens

10 cm³, welche überdies auf der Abpumpseite durch Kondensation zurückgewonnen werden können. In der Flüssigkeit befindet sich eine heizbare Platinspirale *Pt* zur Verhinderung von Siedeverzügen. Um den Ansatz ist ein elektrischer Ofen *O* angebracht, der die Flüssigkeit zum Sieden bringt. Auf den Kolben ist ein Rückflußkühler nach LIEBIG *L* mit Schlifflen aufgesetzt, so daß der im Dampfraum herrschende Druck dem der Atmosphäre praktisch gleichzusetzen ist. Das Sieden wird so einreguliert, daß in den Dampfraum keine Luft hineindiffundieren kann. Bei *R* wird der Dampfraum angezapft von einer Rohrleitung, die zum Calorimeter führt. — Die Flüssigkeit wird oben in den Rückflußkühler eingefüllt. An dem Ansatz befindet sich ein Abflußrohr, das mit Quecksilber in der aus der Abb. 4 ersichtlichen Weise abgesperrt wird, da gefettete Hähne keine Dichtung für organische Flüssigkeiten bilden. Das Gefäß ist zur Vermeidung von überflüssigen Wärmeverlusten dick mit Watte und Wolltuch eingepackt.

2. Verschlüsse.

In den Hauptleitungen mußten Quecksilberverschlüsse gewählt werden, da gefettete Glasähne bei der erforderlichen Arbeitstemperatur von 80° bis 100° C nicht verwendbar sind¹⁾. Die Verschlüsse sind nach Art der von A. STOCK angegebenen Form gebaut²⁾.

Abb. 5 zeigt die angewendete Konstruktion. Die Verschlüsse sind mit den Quecksilberrückschlagventilen *R* und *S* versehen. Das Ventil *R* — eine sogenannte Fritte — besteht aus einer gasdurchlässigen Porzellanmembran *P*, die quer zur Leitung eingebaut ist; diese Sicherung ist nötig, da ein Teil der Verschlüsse ständig auf der einen Seite unter Atmosphärendruck

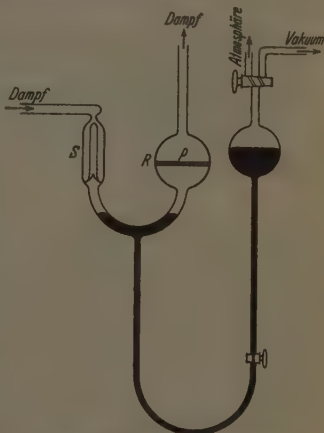


Abb. 5. Quecksilberverschluß.

¹⁾ Vorteilhafter und bequemer wären hochwertige Metallventile gewesen, die aber nicht in der ausreichenden Anzahl zur Verfügung standen. ²⁾ A. Stock, Z. Elektrochem. 23 (1917) 33.

steht, während auf der anderen Seite Vakuum herrscht. Das Ventil S ist ein sogenanntes Schwimmerventil nach Stock.

Die Verschlüsse haben sich im großen Ganzen bewährt. Doch ist das Arbeiten mit ihnen wenig angenehm, da man das Verhalten des Quecksilbers im Verschuß wegen der äußeren Heizwicklung nicht verfolgen kann.

3. Das Calorimeter.

Das Calorimeter wurde angefertigt in enger Anlehnung an die von HENRY¹⁾ entwickelte Form. Abb. 6 zeigt die Skizze. Das Strömungsröhrchen R besteht aus Neusilber (äußerer Durchmesser 2·5 mm, innerer Durchmesser 2 mm). Die aufheizbare Länge beträgt 14·5 cm. Das Röhrchen ist umgeben von einem dicken Rohr W aus Kupferbronze (Länge 22·25 cm, äußerer Durchmesser 4 cm, innerer Durchmesser 2 cm).

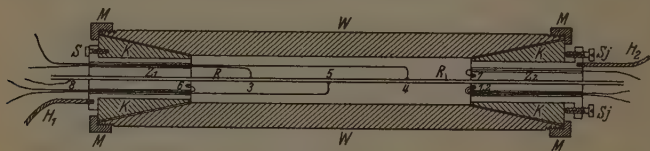


Abb. 6. Calorimeter.

In die Enden des Mantelrohres W sind Konusse K aus Stahl eingelassen von 4 cm Länge, die durch die Überfangmuttern M festgehalten werden. Die Konusse sind durch eine dünne Glimmerschicht vom Mantelrohr und von den Überfangmuttern elektrisch isoliert. In beiden Konussen gleiten die Zylinder Z_1 und Z_2 mit einem Durchmesser von 17 mm. Die Länge von Z_1 ist 4 cm, die von Z_2 4·6 cm. Die Zylinder umgeben das Strömungsröhrchen. Die Enden sind derart massiv ausgeführt, um ihre Temperaturkonstanz bei Aufheizung des Röhrchens zu gewährleisten. Der linke Zylinder sitzt fest auf dem Röhrchen, während der rechte verschiebbar ist. Die Zylinder sind an den äußeren Enden mit einem Flansch von 3 mm Dicke und 2·6 cm Durchmesser versehen und haben je zwei Längsbohrungen von 2 mm Durchmesser als Ausführungskanäle der Thermodrähte. Während der linke Zylinder durch die Schraube S im Konus festgehalten wird, trägt der rechte Konus zwei Justierschrauben Sj , die beim Anziehen den Zylinder herauschieben. Dies hat den Zweck, völlige Symmetrie

¹⁾ HENRY, loc. cit.

der Lötstellen 3 und 4 gegen 5 herzustellen, was beim Anschweißen und Zusammensetzen nicht sofort erreichbar ist. H_1 und H_2 sind die Zuführungen für die Wechselstromheizung.

Gewisse Schwierigkeiten bereitete zunächst die Anbringung der nur 0,1 mm starken aus Silber bestehenden Thermodrähte am Röhrchen. Schließlich gelang es, nach Art des Punktschweißverfahrens die Drähte rasch und fest anzubringen¹⁾.

Die Drähte werden in Hartglaskapillaren aus dem Calorimeter herausgeführt. Die Drähte 6 und 7 dienen zur Kontrolle der Temperaturgleichheit von Z_1 und Z_2 , 6 und 5 zur Messung des Temperaturunterschiedes Θ_m zwischen Mitte und Enden. 3 und 4 bilden das Thermoelement zur Messung von Θ . 1 und 2 sind ein Silberkonstantanthermoelement zur Messung der absoluten Temperatur des Calorimeters. 7 und 8 kontrollieren, ob das Gas beim Eintritt in Z_1 dessen Temperatur besitzt. Die Drähte 1, 2, 6 und 7 sind in Silberschrauben hart eingelötet und letztere in den Zylinder eingeschraubt.

Damit das Gas beim Eintritt in das Calorimeter dessen Endtemperatur bereits angenommen hat, ist ein Vorwärmer Vw (Abb. 3) in Form einer Spirale eingebaut. Diese ist aus einem Kupferrohr von 1 m Länge und von 5 mm äußerer und 4 mm innerer Weite gedreht und befindet sich vor dem Calorimeter.

4. Der Thermostat.

Als Thermostat wird ein elektrischer Ofen verwendet. Der mittlere Teil besteht aus einem starkwandigen Kupferrohr von 34 cm Länge. Die Weite (4,8 cm) ist so gewählt, daß das Calorimeter eng hinein paßt. Die beiden Enden sind aus je 11 cm Porzellanrohr gefertigt, um größere Wärmeverluste nach außen zu vermeiden und um an den Enden einen steilen Temperaturgradienten zu erzielen. Die Öffnungen des Ofens sind mit Asbestwolle gut verstopft. Um möglichst geringe Wärmeableitung nach außen zu haben, führt ein gleiches Neusilberrohr wie im Calorimeter auf beiden Seiten aus dem Ofen heraus.

Alle Lötstellen sind hart gelötet. Der Übergang von Metall auf Glas wird durch Schliffe hergestellt, die mit dem im Handel erhältlichen Feuerkitt Mawe gedichtet sind. Die Dichtung ist bei geeigneter

¹⁾ Das Röhrchen dient als eine Elektrode, ein Kupferstift als die andere. Die Elektroden liegen an einem niedriggespannten Wechselstrom. Der Silberdraht wird auf die zu schweißende Stelle gelegt und kurz mit dem Kupferstift berührt. Das ergibt eine sehr kleine Lötstelle, die die Oberfläche praktisch nicht verändert.

Anwendung — dünnes Auftragen und sehr langsames Trocknen — für diesen Zweck hinreichend.

Der Ofen wird elektrisch aus Akkumulatorenbatterien durch drei getrennte Wickelungen (je eine auf dem Kupferrohr und den beiden Porzellanrohren) geheizt, so daß sich die Temperatur im Innern auf eine lange Strecke sehr konstant einregulieren läßt.

5. Die Wechselstromheizung des Strömungsrohres.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete die Beschaffung eines geeigneten Wechselstromgenerators, da dessen Frequenz möglichst hoch sein muß, um den Wechselstrom in den Thermoelementstromkreisen (im Interesse einer scharfen Ablesung des Galvanometers) durch Drosselspulen hinreichend weit unterdrücken zu können. Schließlich erwies sich ein älteres Modell eines Generators (eines Zweiankerumformers) als sehr geeignet, welches in den Flugzeugen des vergangenen Weltkrieges zum Betrieb der Funkanlage verwendet wurde¹⁾. Die vielpolige und sehr hochtourige Maschine von 4500 Umdrehungen pro Minute liefert einen Wechselstrom von 600 Hertz und 270 Watt Maximalleistung. Funken an den Schleifringen störten nicht, da das erregende Feld als Rotor ausgebildet ist und bei 10 Volt und nur 0·05 A schon hinreichende Leistung abgibt.

Der so gewonnene Wechselstrom wird noch in einem hochwertigen Umformer auf wenige Volt niedertransformiert. Für die gesamte Heizleitung wird eine dicke Kupferlitze verwendet, so daß keine merkliche Änderung der Stromstärke durch Erwärmung der Leitung eintritt. Es war besonders darauf zu achten, daß keine Gleichstromkomponente im Heizkreis auftritt, die sich den Thermokräften überlagert. Es bereitete anfänglich einige Schwierigkeit, dies zu erreichen. Durch sehr sorgfältige Ausführung der Kontaktstellen unter Vermeidung von Gleitkontakten gelang dies schließlich vollständig, nachdem sich bei den Vorversuchen eine sehr störende Gleichstromkomponente bemerkbar gemacht hatte, die sehr wahrscheinlich auf einer oxydischen Gleichrichterwirkung schlechter Kontakte beruhte.

Ferner ist eine sehr weitgehende Konstanz des Heizstromes ein wesentliches Erfordernis für das Gelingen der Messungen, da die Temperaturdifferenz Θ_m quadratisch vom Strom abhängt. Bis etwa 200° C hinauf gelang es, die Schwankungen von Θ_m auf einer Größe

¹⁾ Prof. REICH (†) hatte die Freundlichkeit, uns diese Maschine aus dem Apparatebestand des Instituts für angewandte Elektrizität zur Verfügung zu stellen.

von wenigen Promille zu halten. Bei höherer Temperatur (etwa 300° C) traten freilich etwas größere Schwankungen auf, die vermutlich auf parasitäre Thermokräfte zurückzuführen sind. Die Einstellungsdauer nach Einschaltung des Heizstromes betrug etwa 15 Minuten.

6. Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit.

Bei Vorversuchen wurde die Strömungsgeschwindigkeit mit einem geritzten Glashahn einreguliert. Für die eigentlichen Messungen wurden Kapillarrohre verschiedener Weite verwendet. Es sind dies die Kapillaren Kp_1 , Kp_2 und Kp_3 in Abb. 3, deren Durchlaß sich ungefähr verhält wie 3'6:6:20. Diese Zahlen geben ungefähr die Strömungsgeschwindigkeit für Luft in cm³/min bei Zimmertemperatur an. Es konnte letztere somit durch Parallelschalten im Verhältnis 1:8 variiert werden.

Während bei Luft mit den Kapillaren 3 und 1 + 2 + 3 gearbeitet wurde, kamen für Dämpfe nur 1 und 2 in Frage, da bei diesen die Viscosität durchweg zwei- bis dreimal kleiner und die Molwärme drei- bis siebenmal größer ist als bei Luft.

Von großer Wichtigkeit war wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Viscosität eine Konstanthaltung der Temperatur des Kapillarrohraggregates.

7. Meßvorrichtung für die Strömungsgeschwindigkeit.

Während die englischen Autoren ein kompliziertes Pumpsystem verwandten, das von HENRY verbessert wurde, arbeitete OKAMURA mit einem Flüssigkeitsströmungsmesser. Die Verfahren kamen aber nicht in Frage wegen der hohen Siedepunkte der Substanzen, die eine Heizung der Anordnung erforderlich machen. Wir ermittelten die jeweilige Strömungsgeschwindigkeit, indem wir den Dampf in einen evakuierten Kolben leiteten und den Druckanstieg dort mittels eines Präzisionskathetometers und einer Stoppuhr verfolgten. Der fragliche Kolben (K_3 auf Abb. 3) hat einen Inhalt von 1'75 l und ist in dem Gefäß *Ge* gut mit Watte verpackt. Im Innern des Kolbens ist ein Quecksilberthermometer aufgehängt, das die Kontrolle der Meßtemperatur ermöglicht; am Hals ist das zur Druckmessung dienende Quecksilbermanometer *M* angesetzt.

8. Abpumpvorrichtung.

Das Abpumpen von permanenten Gasen geschieht mittels einer hintereinander geschalteten Quecksilber- und Öldiffusionspumpe. Bei

Dämpfen wird das Vakuum durch Kühlen der Falle F_2 mit flüssiger Luft aufrecht erhalten. Man hat so auch die Möglichkeit, wertvolle Substanzen zurückzugewinnen.

9. Heizung der Dampfleitung.

Sämtliche Glas- und Metallrohre, die vom Dampf durchströmt werden, sowie die Quecksilberschlüsse sind mit einer Heizwicklung versehen. Zunächst ist eine Schicht Asbestpapier naß aufgeklebt. Darauf wird nach dem Trocknen der Heizdraht aufgewickelt und nochmals mit einer dicken Lage Asbest umgeben. Einige Thermo-elemente sind an den Quecksilberschlüssen angebracht, um eine zu hohe Heizung zu verhüten. Zu niedrige Heizung macht sich sofort am Galvanometer bemerkbar: Der Θ -Ausschlag schwankt je nach dem Grade der Unterkühlung um mehrere Zentimeter, da naturgemäß bei einer teilweisen Kondensation und Wiederverdampfung die Strömungsgeschwindigkeit unregelmäßig wird.

Die Heizung in Verbindung mit den Quecksilberschlüssen begrenzt die Anwendbarkeit der Apparatur. Substanzen mit Siedepunkten über 100°C waren nicht mehr gut zu messen, da dann der Quecksilberdampfdruck zu groß wird.

10. Elektrische Meßanordnung.

Die einzelnen Thermodrähte des Calorimeters sind bereits in Ziffer 3 beschrieben worden (siehe auch Abb. 6). Sämtliche Silberdrähte sind mit Kupferlitze verbunden, die zu einer Quecksilberschaltvorrichtung führt, wo die Verbindung zum Galvanometer hergestellt wird. Die Lötstellen $\text{Cu}-\text{Ag}$ befinden sich in einem Ölbad, das von einem DEWAR-Mantel umgeben ist. Die Lötstellen der Drähte 1 und 2 des geeichten Thermo-elementes $\text{Ag}-\text{Const}$ befinden sich in Eiswasser.

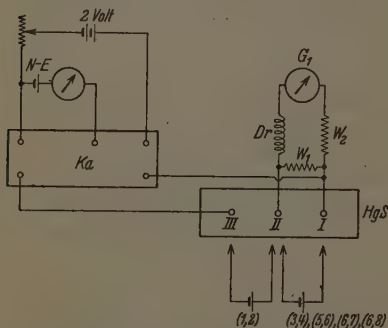


Abb. 7. Schaltskizze zur Messung der Thermokraft.

gestellt wird. Die Lötstellen $\text{Cu}-\text{Ag}$ befinden sich in einem Ölbad, das von einem DEWAR-Mantel umgeben ist. Die Lötstellen der Drähte 1 und 2 des geeichten Thermo-elementes $\text{Ag}-\text{Const}$ befinden sich in Eiswasser.

Die Schaltskizze ist aus Abb. 7 ersichtlich. Der Quecksilberschalter HgS besteht aus den mit Quecksilber gefüllten

Röhrchen I bis III, die in Öl tauchen. I und II sind mit dem Galvanometer G_1 verbunden. In den Galvanometerkreis ist eine große Drossel Dr^1) eingebaut, um den durch den Thermokreis fließenden Wechselstrom nach Möglichkeit herabzusetzen, da dieser, wie erwähnt, eine Unschärfe der Galvanometereinstellung mit sich brachte. Die Widerstände W_1 und W_2 sind in Shunt und Serie geschaltet zur Änderung der Galvanometerempfindlichkeit bei guter Dämpfung. Es werden die direkten Galvanometerausläge beobachtet bei den Temperaturdifferenzen (Ziffern bezeichnen die Drähte nach Abb. 6)

1. $\Theta = (3'4)$,
2. $\Theta m = (5'6)$,
3. $\Theta e = (6'7)$,
4. $\Theta a = (6'8)$,

indem die betreffenden Drahtenden in die Kontakte I und II eingetaucht wurden. I und III sind mit einem DIESSELHORST'Schen Kompensationsapparat Ka verbunden. Die zu Ka gehörige Schaltung dient zur Herstellung der genauen Spannung von 2 Volt. Die Drahtenden des Thermoelementes (1'2) werden in II und III getaucht; seine EMK wird annähernd kompensiert.

III. Ausführung der Messungen.

Eine vollständige Messung umfaßt zwei Meßgruppen, die der Dampfmessung und die der Eichmessung. Jede Gruppe enthält verschiedene Meßreihen, die sich durch verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten unterscheiden. Die Dampfmessung ist gewöhnlich von je zwei Eichmessungen eingerahmt. Eine Meßreihe gliedert sich in die Messung der Strömungsgeschwindigkeit n und in die Messung der Temperaturdifferenz Θ .

a) Strömungsmessung. Der Kolben läßt sich bei stationärer Strömung je nach der Größe derselben auf 0'1 bis 0'3 mm Hg abpumpen. Der Druckanstieg wird nur auf einem Schenkel des Manometers verfolgt. Das Fadenkreuz im Okular des Kathetometers ist zu Beginn einige Zehntel Millimeter über dem Hg -Meniscus eingestellt. Dann schließt man den Hahn H_3 (Abb. 3) und stoppt ab, wenn der Meniscus durchs Fadenkreuz geht. Jetzt wird das Kathetometer um

¹⁾ Als solche fanden die Wicklungen eines großen Elektromagneten bzw. eines Saitengalvanometers Verwendung.

5 mm höher gestellt und beim abermaligen Durchgang des Meniscus abgestoppt.

Die Strömungsgeschwindigkeit berechnet sich aus diesen Angaben mittels des Gasgesetzes

$$\dot{n} = \frac{V \Delta P}{RT \Delta t}, \quad (6)$$

wenn ΔP ($= 10$ Torr) die Druckzunahme, V ($= 1750 \text{ cm}^3$) das Volumen des Kolbens, Δt die abgestoppte Zeit in Sek. bedeuten¹⁾. Abgesehen von einer geringfügigen Temperaturkorrektur ist also die Strömungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional Δt . Die Stoppuhr gestattet die Ablesung einer Zehntel Sekunde. Das Kathetometer ist in hundertstel Millimeter geteilt. Statische Ablesungen ergaben eine Ablesegenauigkeit von $\pm 0.01 \text{ mm}$.

Das nachfolgende Protokoll (Tabelle 1) umfaßt acht \dot{n} -Bestimmungen. Die Vertikalspalten bedeuten:

Z = Uhrzeit.

G = Substanz.

K = Kapillarkombination.

ϑ_K = Meßkolbentemperatur in $^{\circ}\text{C}$.

Δt = Zeit in Sekunden pro 10 mm Hg Druckanstieg.

Die Horizontalspalten Mittel enthalten die Mittelwerte von ϑ_K und Δt .

Tabelle 1. Protokoll einer Messung der Strömungsgeschwindigkeit.

i-Pentan. Dat. 3. 4. 41.

Z	G	K	ϑ_K	Δt	Z	G	K	ϑ_K	Δt
19 ⁴⁰	Luft	1 + 2 + 3	24.8	61.0 60.3 62.0 61.0 25.1 62.2	22 ²⁸	Pentan	2	25.3 25.4	119.8 121.3 121.5 119 121.8
Mittel			24.9	61.3	Mittel			25.3	120.7
20 ⁰⁸	Luft	3	25.3	(88.6) 90.1 90.5 90.3 25.5 90.8	22 ⁴⁸	Pentan	1 + 2	25.3 25.3	76.7 76.4 77.3 76.2 76.0
Mittel			25.4	90.4	Mittel			25.3	76.5

¹⁾ Streng genommen erhält man auf diese Weise nicht die gleiche Strömungsgeschwindigkeit wie bei der calorischen Messung. Denn hier steigt der Druck im Kolben während des Einströmens um 10 Torr an, während er dort praktisch auf dem Wert Null bleibt. Da aber stets mit dem gleichen ΔP -Wert gearbeitet wird, fällt dieser Unterschied bei der Vereinigung der eigentlichen Messung mit der Eichmessung heraus.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Z	G	K	ϑ_K	Δt	Z	G	K	ϑ_K	Δt
20 ⁵⁸	Pentan	1	25.2	213 213.6 212.4 213.5 25.1	23 ¹⁵	Luft	1 + 2	25.1	60.8 61.3 60.8 61.2 60.5
Mittel			25.2	213.4	Mittel			25.1	60.9
21 ¹⁵	Pentan	1	25.1	214.1 212.6 213.8 213.9 25.1	23 ⁵⁴	Luft	3	25.1	89.7 89.6 90.0 91.0 91.5
Mittel			25.1	213.5	Mittel			25.1	90.4

b) Die Bestimmung von Θ erfolgt in der Regel nach der κ -Messung. Es empfiehlt sich nicht, während letzterer Ablesungen an den Thermoelementen vorzunehmen, da ja (vgl. die vorangehende Fußnote) die Strömungsgeschwindigkeit während ihrer Messung sich etwas ändert. Vor der Gesamtmessung werden Θ_e und Θ_a bestimmt. Θ_e liegt in der Regel unter 0.02°C . Θ_a ist von derselben Größenordnung. In nachfolgendem Versuchsprotokoll (Tabelle 2) sind die Vertikalspalten enthalten:

Z = Uhrzeit,

Θ = Temperaturdifferenz infolge Strömung in cm Skalenteilen,

Θ_m = Temperatur der Mitte des Röhrchens in cm Skalenteilen,

T = abs. Temperatur des Calorimeters in cm Skalenteilen.

Während bei Θ und Θ_m die doppelten Galvanometeraus schläge gemessen wurden, ist bei T der einfache Ausschlag bestimmt bei stets gleicher Kompensation Komp. in Millivolt, welche am Kopf des Protokolles (Tabelle 2) für eine ungefähre Nullstellung des Zeigers T_0 angegeben ist.

Die elektrische Messung geht im einzelnen, wie folgt, vor sich: T wird nur hin und wieder bestimmt, da dessen Änderung nur sehr langsam und stetig vor sich geht. Θ_m braucht nur zu Anfang und zu Ende einer Reihe von Θ festgestellt zu werden, da es sich hinsichtlich der erforderlichen Meßgenauigkeit innerhalb dieser Zeit nicht ändert. Θ ist durchweg bei kleinen Ausschlägen häufiger zu beobachten als bei großen, da der absolute Fehler gleich bleibt, der relative aber mit wachsendem Θ stark abnimmt.

Nach einer Messung mit Strömung wird sofort eine Reihe ohne Strömung aufgenommen. (Untere Hälfte des Protokolls, Tabelle 2.) Bei Zimmertemperatur wurde das Calorimeter so justiert, daß Θ gleich Null war (innerhalb der Galvanometerschwankungen); bei höheren Temperaturen ließen sich parasitäre Thermokräfte nicht ganz ver-

Tabelle 2. Protokoll einer Messung der Temperaturdifferenzen.

i-Pentan. Dat. 3, 4, 41.

$$\text{Komp.} = 8.34 \text{ mV} = 454^\circ \text{ K}; T_0 = 31.2 \text{ cm Skt.}$$

Z	θ	Θm	T	Z	θ	Θm	T	Z	θ	Θm	T
(19 ³⁰ 2)	37'25	53'35	27'0	19 ⁵⁵	35'37	53'33	28'1	20 ⁴⁰	42'30	53'80	29'3
	25'58	11'79			27'84	11'99			21'81	12'25	
	11'65	41'56			7'53	41'34			20'49	41'55	
	37'23				35'38				42'29		
	25'65				27'91				21'88		
	11'58				7'47				20'41		
Luft	37'30			Luft	35'38			Pen-	42'20		
Kap.	25'62			Kap. 3	27'91			tan	21'89		
1 bis 3	11'68				7'47			Kap. 1	20'31		
	37'28				35'38				42'18		
	25'68				27'92				21'80		
	11'60				7'46				20'38		
	37'21				35'35				42'10		
	25'61				27'90				21'83		
	11'60				7'45				20'27		
	37'28				35'35				42'07		
	25'65				27'91				21'88		
	11'63				7'44				20'29		
	37'27				35'30				42'11		
	25'69				27'90				21'80		
	11'58				7'40				20'31		
	37'30				35'32				42'19		
	25'69				27'91				21'81		
	11'61				7'41				20'38		
19 ⁴⁰	37'30	53'38		20 ⁰⁰	35'31	53'34		20 ⁴⁷	42'18	53'70	
	25'68	11'81			27'91	12'08			21'78	12'22	
	11'62	41'57			7'40	41'26			20'40	41'48	
Mittel	11'62	41'56			7'44	41'30			20'36	41'50	

1) Mit strömendem Gas. 2) Zu Beginn wurde ausnahmsweise die Messung ohne Strömung vorweggenommen.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Z	θ	θ_m	T	Z	θ	θ_m	T	Z	θ	θ_m	T
19 ¹⁷ ¹⁾	32'59	53'70		20 ⁰²	32'52	53'35		20 ⁰⁹	33'01	53'85	
	30'10	11'78			30'62	12'07			30'75	12'07	
	2'49	41'92			1'90	41'28			2'26	41'78	
	32'60				32'53				33'01		
	30'15				30'62				30'65		
	2'45				1'91				2'34		
	32'57				32'53				33'01		
	30'10				30'59				30'69		
	2'47				1'90				2'32		
	32'62				32'51				33'00		
	30'10				30'60				30'68		
	2'42				1'91				2'32		
	32'52				32'53				32'98		
	30'10				30'60				30'68		
	2'42				1'93				2'30		
19 ²⁵	30'09	53'58		20 ⁰⁶	32'54	53'45		20 ⁵⁵	32'93	53'84	
	32'55	11'64			30'61	12'18			30'60	12'06	
	2'46	41'94			1'93	41'27			2'33	41'78	
Mittel	2'45	41'93			1'92	41'27			2'31	41'78	

meiden. Ihr Ursprung liegt in den Kontaktstellen der Heizdrähte *H* auf die Stahlzylinder *Z* (Abb. 6)³⁾.

IV. Auswertung der Messung.

Tabelle 3 enthält nähere Angaben über die Auswertung der unmittelbaren mit *i*-Pentan erhaltenen Messungsergebnisse. Die horizontalen Spalten bedeuten:

G = Substanz.

Kp = Kapillarkombination.

Δt = gemittelte Zeit in Sekunden.

¹⁾ Ohne Strömung. ²⁾ Zu Beginn wurde ausnahmsweise die Messung ohne Strömung vorweggenommen. ³⁾ Dies war bei den ersten Versuchen mit Kupferzylindern nicht der Fall. Wir mußten aber von der Verwendung von Kupfer absehen, da sich die Zylinder im Konus bei 400° C festgefressen hatten, wie sich beim Auseinandernehmen des Calorimeters herausstellte. Die genannten Teile mußten neu angefertigt werden, und zwar dieses Mal aus Achsenstahl. Die Zylinderflächen wurden mit Graphitschmierung vor Oxydation geschützt. Nach einem längeren Heizversuch bei 600° C ließen sich Zylinder und Konus noch leicht auseinandernehmen.

ϑ_K = gemittelte Kolbentemperatur.

Θ = mittlerer Ausschlag in Zentimetern mit Strömung.

Θm = zu Θ gehöriger Wert.

Θ_0 = mittlerer Ausschlag in Zentimeter ohne Strömung.

Θm_0 = zu Θ_0 gehöriger Wert.

Es folgen die Spalten mit den korrigierten Werten. Sämtliche Θ -Werte sind bereits mit Skalenkorrektur versehen. Bei Θm erübrigt sich diese, da bei einer Korrektur von Θ mit Θm das Verhältnis $\Theta m_K / \Theta m$ benötigt wird. Θm_K ist ein Mittelwert aus sämtlichen Θm -Werten einer Messung, auf den alle Θ - und alle Θ_0 -Werte umgerechnet werden. Dabei ist angenommen, daß Θ sich bei kleinen Änderungen proportional Θm ändert. Die Zeit t wurde nur dann entsprechend der Kolbentemperatur korrigiert, wenn deren Gesamtänderung über 1°C betrug. Es bedeuten die unteren Spalten der Tabelle 3:

Θ_K = korrigiertes Θ .

Θ_{0K} = korrigiertes Θ_0 .

$\Delta\Theta$ = $\Theta_K - \Theta_{0K}$.

$\Delta\Theta\Delta t$ = Produkt von $\Delta\Theta$ und Δt .

$\Delta\Theta\Delta t$ ist nach Gleichung (1) proportional der Molwärme für kleine n . Man sieht deutlich die Abnahme dieses Produktes mit wachsendem n (letzte Spalte der Tabelle 3) bei i -Pentan.

Tabelle 3. Auswertung der i -Pentanmessung bei 181°C .

G	Luft	Luft	Pentan	Pentan	Pentan	Pentan	Pentan	Luft	Luft
Kp	1—3	3	1	1	1	2	1+2	1—3	3
Δt	61'3	90'4	213'4	213'5	213'5	120'7	76'5	60'9	90'4
ϑ_K	24'9	25'4	25'2	25'1	25'2	25'3	25'3	25'1	25'1
Θ	11'61	7'44	20'31	20'49	20'36	36'07	53'61	11'69	7'45
Θm	41'56	41'30	41'50	41'43	41'38	40'74	39'65	42'07	41'82
Θ_0	2'46	1'92	2'32	2'01	2'08	2'04	1'54	2'29	2'12
Θm_0	41'93	41'30	41'80	41'66	41'65	41'80	41'88	41'97	41'90
Θ_K	11'17	7'20	19'58	19'78	19'68	35'41	54'08	11'11	7'13
Θ_{0K}	2'35	1'86	2'22	1'96	1'99	1'95	1'47	2'13	2'02
$\Delta\Theta$	13'52	9'08	21'80	21'74	21'67	37'36	55'55	13'24	9'15
$\Delta\Theta\Delta t$	828'8	819'0	4652	4637	4627	4509	4250	806'3	827'3

Zur Auswertung dieser Produkte mittels eines Ausgleichsverfahrens verwenden wir statt Gleichung (5) unter Berücksichtigung von Gleichung (6) die folgende:

$$\Delta\Theta\Delta t = a - b/\Delta t^2, \quad (7)$$

worin die Konstanten a und b bedeuten:

$$a = C_1 \cdot \frac{\Delta p \cdot V}{RT} C_p,$$

$$-b = C_2 \left(\frac{\Delta P \cdot V}{RT} \right)^2 C_p^2.$$

Zur Auswertung wurde auf diese Gleichung die GAUSSsche Methode der kleinsten Quadrate angewendet. Führt man zur Ableitung der Formeln ein:

$$Y = \Delta \theta \Delta t \quad \text{und} \quad X = \Delta t,$$

so hat man die Gleichung $Y - a + b/X^2 = 0$.

Nimmt man a und b als konstant an, so werden die gemessenen Größen Y und X die Gleichung nicht genau erfüllen. Man erhält vielmehr das Gleichungssystem

$$Y_1 - a + b/X_1^2 = \beta_1,$$

$$Y_2 - a + b/X_2^2 = \beta_2,$$

$$\dots \dots \dots$$

Quadriert man diese Gleichungen, um vom Vorzeichen der Fehler β_r frei zu werden, so erhält man die Gleichungen

$$Y_r^2 + a^2 + b^2/X_r^4 - 2Y_r a + 2Y_r b/X_r^2 - 2ab/X_r^2 = \beta_r^2. \quad (8)$$

Der Index r durchläuft sämtliche n Meßpunkte. Nun ist nach GAUSS der wahrscheinlichste Wert für a und b derjenige, für den $\sum \beta_r^2$ ein Minimum wird. Man hat also die Gleichungen (8) zu summieren und partiell nach a und b zu differenzieren; auf diese Weise erhält man die beiden Bestimmungsgleichungen für a und b :

$$\left. \begin{aligned} n \cdot a - \sum 1/X_r^2 \cdot b &= \sum Y_r \\ - \sum 1/X_r^2 \cdot a + \sum 1/X_r^4 \cdot b &= - \sum Y_r/X_r^2 \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Es sind zwei lineare inhomogene Gleichungen, die sich z. B. mit Determinanten leicht auflösen lassen. Man hat nur a zu bestimmen, da dies unmittelbar dem in Kapitel I Gleichung (5) geforderten Grenzwert entspricht. Es gilt nach Gleichung (7)

$$\lim_{\Delta t \rightarrow \infty} \Delta \theta \Delta t = a.$$

Tabelle 4 zeigt ein Schema dieser Ausgleichsrechnung. Mit der Rechenmaschine läßt sich diese Extrapolation in kurzer Zeit durchführen. Es ergab sich für organische Dämpfe durchweg eine Korrektur von 1 bis 2% der bei der kleinsten Strömungsgeschwindigkeit noch gemessenen $\Delta \theta \Delta t$ -Werte.

Tabelle 4. Schema der Ausgleichsrechnung für *i*-Pentan bei 181° C.

$\Delta \theta \Delta t$	Δt	$\Delta t^2 \cdot 10^{-4}$	$1/\Delta t^2 \cdot 10^4$	$\Delta t^4 \cdot 10^{-8}$	$1/\Delta t^4 \cdot 10^{10}$	$\Delta \theta/\Delta t \cdot 10^3$
4652	213.4	4.554	2.196	20.74	4.82	1.0215
4637	213.5	4.558	2.194	20.78	4.81	1.0173
4627	213.5	4.558	2.194	20.78	4.81	1.0151
4509	120.7	1.457	6.863	2.1228	47.11	3.0892
4250	76.5	0.5852	17.088	0.3425	291.97	7.2625
22675			30.536		353.52	13.4056

Die Zahlen der letzten Horizontalspalte sind die Summe der darüber befindlichen Vertikalspalten.

Bei der Luft brauchte übrigens diese Korrektur nicht angebracht zu werden, da die größten Θ -Werte hier höchstens 10 cm erreichen, während bei den organischen die kleinsten Θ -Werte schon etwa 20 cm betragen. Nimmt man an, daß der an sich von Gas zu Gas verschiedene Effekt von gleicher Größe ist, dann wird er sich bei halbem Ausschlag nur um den vierten Teil bemerkbar machen, also höchstens 0.5% von α -Luft betragen. Der Fehler ist aber sicher noch kleiner, da die Theorie des Meßverfahrens zeigt, daß der Defekt von $\Delta\Theta\Delta t$ um so kleiner wird, je höher die Wärmeleitfähigkeit des Gases ist, und da diese gerade bei Luft wesentlich größer ist als bei den organischen Dämpfen.

Das endgültige Ergebnis erhält man nunmehr zufolge der Gleichung

$$C_{pD} = (\alpha_D/\alpha_L) C_{pL}, \quad (10)$$

worin die Indices D und L sich auf Dampf bzw. Luft beziehen¹⁾.

V. Zusammenstellung und Besprechung der Messungsergebnisse.

Tabelle 5 zeigt eine Zusammenstellung sämtlicher ausgeführter Messungen.

Tabelle 5. Zusammenstellung sämtlicher Messungsergebnisse.

Substanz	$T^\circ \text{ K}$	C_p	Substanz	$T^\circ \text{ K}$	C_p
Kohlendioxyd	291	8.86	CCl_4	461	24.39
"	447	10.25*	"	471	24.01
"	451	10.33	Äthyläther	453	37.00
"	571	11.36*	n-Pentan	456	41.55
"	592	11.34	"	594	50.38
Benzol	453	31.08	i-Pentan	454	40.49
"	475	31.00*	n-Hexan	451	49.11
"	478	33.42*	"	574	57.79
"	482	32.16	Neo-Hexan	451	48.68
"	591	36.02	n-Heptan	450	57.73*

Die mit einem Stern versehenen Werte besitzen eine geringere Genauigkeit als die übrigen, da sie aus unvollständigen Meßreihen stammen. Sie wurden aber trotzdem angeführt, um zu zeigen, daß auch bei einer geringeren Anzahl von Meßpunkten noch brauchbare Resultate erzielt werden.

¹⁾ Die C_{pL} -Werte sind der in Vorbereitung befindlichen Neuauflage des LAN-DOLT-BÖRNSTEIN entnommen.

1. Messungen zur Prüfung der Apparatur.

a) Kohlendioxyd. Um die Brauchbarkeit der Apparatur zu prüfen, wurden zunächst Messungen mit Kohlendioxyd ausgeführt, dessen Molwärme gut bekannt ist. Es wurde technisches Kohlendioxyd benutzt, das durch Phosphorpentoxyd von Wasserdampf gereinigt war, also nach sonstigen Erfahrungen etwa noch 0.5% Luft enthielt. Die experimentellen Ergebnisse sind in Tabelle 6 den von KASSEL¹⁾ unter Berücksichtigung einer Anharmonizitätskorrektur usw. theoretisch erhaltenen (auf $p=1$ Atm. umgerechneten) Werte

Tabelle 6. Molwärme des CO_2 .

$T^\circ \text{K}$	C_p (exp.)	C_p (theor.)	Fehler (%)
291	8.86	8.915	-0.6
447	10.25*	10.30	-0.5
451	10.33	10.33	—
571	11.35*	11.15	+1.9
592	11.34	11.28	+0.5

gegenübergestellt. Die Abweichungen in der Gegend von 580° sind möglicherweise reell, da auch die Mehrzahl der sonstigen neueren Ergebnisse oberhalb der theoretischen Kurve liegt. Dies würde besagen, daß die Anharmonizitätskorrektur in Wirklichkeit größer ist, als KASSEL sie ansetzte.

b) Äthyläther. Um eine Prüfung der Apparatur auch an einem Dampf durchführen zu können, der an Molwärme und Wärmeleitfähigkeit von der gleichen Größenordnung ist, wie die der als Untersuchungsobjekt hauptsächlich ins Auge gefaßten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, wählten wir Äthyläther. Für diesen liegen zwar eine Anzahl C_p -Bestimmungen vor; allerdings sind sie älteren Datums. Immerhin läßt sich durch die vorhandenen Meßpunkte eine glatte Kurve hindurchlegen, die auf etwa $\pm 2\%$ sicher sein dürfte²⁾. Es stellte sich aber heraus, daß wirklich zuverlässige Angaben dieser Art nicht vorliegen. Auch beim Benzol kann der Temperaturverlauf der C_p -Kurve noch keineswegs als experimentell sicher festgelegt angesehen werden, obwohl eine ganze Anzahl von Meßpunkten verschiedener Autoren vorhanden sind.

¹⁾ L. S. KASSEL, J. Amer. chem. Soc. 56 (1934) 1838. ²⁾ Die betreffende Kurve wird in der in Vorbereitung begriffenen Neuauflage des LANDOLT-BÖRNSTEIN veröffentlicht werden.

Die von uns untersuchte Substanz war das reinste von E. Merck gelieferte Präparat. Unser Meßpunkt bei 453°K liegt (nach Tabelle 5) bei 37.00 cal , während die erwähnte Kurve hier 37.6 cal liefert. — Es liegt also, worauf wir wegen der später zu besprechenden Ergebnisse ausdrücklich hinweisen möchten, kein Anzeichen dafür vor, daß unser Apparat zu hohe C_p -Werte liefert.

2. Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

a) Benzol. Auch beim Benzol verfügen wir über eine Anzahl älterer Meßpunkte, die aber die richtige C_p - T -Kurve gleichfalls nur mit einer bescheidenen Genauigkeit festzulegen gestatten¹⁾. In diesem Falle bestand aber immerhin die Möglichkeit einer vollständigen Berechnung. Unterlagen für die bei dieser zu verwendenden charakteristischen Temperaturen Θ_s der Normalschwingungen finden sich bei KOHLRAUSCH²⁾; sie bedurften allerdings noch einiger Ergänzungen, da KOHLRAUSCH nur die optisch sicher ermittelten Normalschwingungen angibt. Die Abschätzung der noch fehlenden Normalschwingungen ist zwar selbstverständlich nicht ganz willkürfrei — sie erfolgte an Hand der von KOHLRAUSCH wiedergegebenen Schwingungsbilder — dürfte aber keinen sehr erheblichen Fehler mit sich gebracht haben, da der Gesamtbereich des Spektrums nicht allzu groß ist und die Aussagen über die Normalschwingungen an dessen Grenzen eindeutig sind. Sollten daher einige der unbekannten Frequenzen etwa zu hoch eingeschätzt sein, so besteht die gleiche Wahrscheinlichkeit, daß andere Frequenzen zu niedrig gewählt sind. Den von uns benutzten Frequenzen kommen folgende Θ_s -Werte zu³⁾: $910 (3\times)$, $1050 (6\times)$, $1220 (2\times)$, $1490 (4\times)$, $1720 (4\times)$, $2170 (4\times)$, 2650 , $4450 (6\times)$. $C_{p_1} - C_{p_0}$ wurde nach den Angaben von EUCKEN und MEYER⁴⁾ über die zweiten Virialkoeffizienten des Benzols berechnet. Eine Anharmonizitätskorrektur wurde hier nicht angebracht, da sie bei weitem in das Bereich der sonstigen Unsicherheiten der Berechnung fallen würde, überdies wird sie in diesem Falle verhältnismäßig klein sein, da sie

¹⁾ K. BENNEWITZ und ROSSNER (Z. physik. Chem. (B) **39** (1938) 126) haben die Molwärmen des Benzols nicht neu bestimmt, sondern ihre sämtlichen sonstigen Messungen unter Verwendung des für Benzol angenommenen Wertes $C_p = 27.3 \text{ cal}$ bei 410°K als Bezugswert berechnet. Für die Wahl gerade dieses Wertes geben die Autoren freilich keine konkreten Unterlagen an. ²⁾ K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **30** (1935) 305. ³⁾ Bei entarteten Schwingungen bzw. Schwingungen von gleichen Frequenzen ist die Multiplizität durch $(3\times)$ usw. angegeben. ⁴⁾ EUCKEN und MEYER, Z. physik. Chem. (B) **5** (1929) 452.

hauptsächlich für sehr langsame Normalschwingungen bedeutungsvoll ist, doch treten solche beim Benzol überhaupt nicht auf.

Die Ergebnisse der so berechneten C_p -Werte sind in Tabelle 6 mit unseren Beobachtungsergebnissen zusammengestellt.

Tabelle 7. C_p -Benzol gemessen und berechnet.

$T^\circ \text{ K}$	C_p (exp.)	C_p (ber.)
453	31.08	30.63
475	31.00*	31.81
478	33.42*	32.01
482	32.16	32.13
591	36.02	36.82

Der Mittelwert aus den Meßpunkten 1 und 4 bei 450° K beträgt 30.45 cal gegenüber dem theoretisch berechneten Wert von $30.65 \text{ cal}^1)$. Der von BENNEWITZ angenommene Wert 29.95 bei 450° K ist um 1.7% niedriger als der gemessene.

b) Tetrachlorkohlenstoff. Wir wählten diese Substanz, da es sich hier einerseits um eine verhältnismäßig einfache Molekel handelt, deren Normalschwingungen genau bekannt sind, während andererseits verhältnismäßig hohe Molwärmen zu erwarten waren (von derselben Größenordnung wie Dämpfe mit größeren Molekeln). Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 8. C_p - CCl_4 gemessen und berechnet.

$T^\circ \text{ K}$	C_{p1} (exp.)	C_{p0} (theor.)	C_{p1} (theor.)
461	24.39	22.72	23.1
471	24.01	22.82	23.2

Die Umrechnung von C_{p1} auf C_{p0} erfolgte auf Grund von Messungen des zweiten Virialkoeffizienten²⁾, dessen Temperaturverlauf durch folgende dreigliedrige Formel darstellbar ist³⁾:

$$B = a - C_1/T^2 - C_2/T^4 = a - \frac{3.40 \cdot 10^6}{T^2} - \frac{3.79 \cdot 10^{13}}{T^4} \text{ cm}^3/\text{mol.}$$

1) Auf Grund eines von R. W. WOOD und G. COLLINS (Physic. Rev. 42 (1932) 386) angegebenen Schemas der Normalschwingungen, welches nicht unerheblich von dem von uns angegebenen abweicht (vgl. auch J. E. MAYER, S. BRUNAUER und M. G. MAYER, J. Amer. chem. Soc. 55 (1933) 37, und V. DEITZ und D. H. ANDREWS, J. chem. Physics 1 (1933) 62), hat E. JUSTI (Feuerungstechn. 26 (1938) 313) die Molwärmen des Benzols berechnet; doch liegen die so erhaltenen Werte wesentlich tiefer als die gemessenen und die von uns berechneten (bei 450° K um etwa 6 cal). 2) EUCKEN und MEYER, loc. cit. 3) Für die Aufstellung der Formel standen uns noch die numerischen Einzelwerte der gemessenen Virialkoeffizienten zur Verfügung, die in der Veröffentlichung nicht mitgeteilt sind.

Es zeigt sich, daß die beobachteten C_{p1} -Werte merklich größer sind als die gemessenen. Die Abweichungen liegen außerhalb des Bereiches der Meßfehler. Die einzige Erklärung für diesen Unterschied besteht darin, daß die bisher nicht berücksichtigte Anharmonizitätskorrektur sowie der im gleichen Sinn wirkende sogenannte Streckungseffekt hier von der Größenordnung 1 cal ist. Ein solcher Betrag ist aber im Hinblick darauf, daß die Θ_s -Werte von 5 der 9 vorhandenen Normalschwingungen unter 450° liegen, nicht nur möglich, sondern, wie eine Abschätzung zeigt, sogar sehr wahrscheinlich; das von uns am CCl_4 erhaltene Ergebnis darf daher wohl als einer der (bisher verhältnismäßig seltenen) experimentellen Beiträge zur Frage der Anharmonizitätskorrektur und des Streckungseffektes betrachtet werden¹⁾.

3. Aliphatische Kohlenwasserstoffe.

a) Die Präparate. Die Beschaffung hinsichtlich der Zusammensetzung gut definierter Präparate bereitete einige Schwierigkeiten.

i-Pentan = 2-Methylbutan Sdp. 30° bis 32° C aus Isoamylen, Neohexan = 2-3-Dimethylbutan Sdp. 58° bis 59° C und *n*-Heptan Sdp. 97° bis 98° C stellte uns in dankenswerter Weise die I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen zur Verfügung. RAMAN-Untersuchungen von Herrn Prof. Dr. GOUBEAU am Chemischen Institut der Universität in Göttingen, für dessen Mühe an dieser Stelle nochmals herzlich gedankt sei, ergaben folgende Zusammensetzung:

<i>i</i> -Pentan enthält	81 % <i>i</i> -Pentan, 19 % <i>n</i> -Pentan $\pm 2\%$.
Neohexan enthält	86 % 2,3-Dimethylbutan, 14 % 2-Methylpentan $\pm 5\%$.

In letzterem Falle ist der Fehler verhältnismäßig groß, weil Eichkurven fehlen.

Auf eine Untersuchung von *n*-Heptan wurde verzichtet, da sich die spezifische Wärme ohnehin nur noch ungenau bestimmen ließ (Fehler bis 3%), weil der Siedepunkt für die Apparatur in ihrem gegenwärtigen Zustand schon zu hoch war.

¹⁾ Für die Molwärme der translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade des flüssigen CCl_4 hatte G. DAMKÖHLER (Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 439) oberhalb 100° C entgegen der theoretischen Erwartung einen schwachen Temperaturanstieg gefunden, wobei aber bei der Ausrechnung die Anharmonizitätskorrektur nicht berücksichtigt war. Setzt man nun für diese den obigen Betrag von 1 cal bei 180° C an, so verschwindet die Temperaturzunahme des erwähnten Anteils der Molwärme.

n-Pentan Sdp. 36·2° C und *n*-Hexan Sdp. 68·5° bis 68·8° C stellte uns das Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohleforschung in Mülheim/Ruhr freundlichst zur Verfügung¹⁾. Die Substanzen sind von außerordentlichem Reinheitsgrad, wie die scharfen Siedepunkte beweisen.

b) Vergleich mit früheren Messungen. Für einen Vergleich mit unseren Ergebnissen steht nur eine sehr geringe Zahl von Beobachtungen anderer Autoren zur Verfügung. In erster Linie ist die bereits erwähnte Arbeit von BENNEWITZ und ROSSNER zu nennen²⁾. Die dort erhaltenen C_p -Werte sind erheblich niedriger, und zwar ist die Abweichung um so größer, je größer C_p wird³⁾.

Tabelle 9. C_p von Paraffinen bei 450° K.

Substanz	C_p (exp.)	C_p (Benzol)	Fehler (%)
Benzol	30·45	29·96	1·7
<i>n</i> -Pentan	41·00	37·76	8
<i>n</i> -Hexan	48·57	43·02	11
<i>n</i> -Heptan	57·73	49·93	13

Für uns besteht, wie erwähnt, kein Anlaß, unsere Messungen als durch einen systematischen Fehler entstellt anzusehen⁴⁾. Dagegen scheint uns die Grundlage der Messungen von BENNEWITZ und ROSSNER nicht ausreichend gesichert zu sein, da einerseits die als Bezugswert benutzte Molwärme des Benzols bei 410° zweifelhaft ist, vor allem aber, weil der Heizwiderstand H_1 (loc. cit., S. 134), dessen Größe für die Auswertung von entscheidender Bedeutung ist, nicht einwandfrei ermittelt werden konnte. Ein Gesamtfehler von der Größenordnung 6 bis 10% dürfte hier durchaus im Bereich der Möglichkeit liegen⁵⁾.

Im übrigen scheinen bisher nur noch C_p -Messungen an *n*-Pentan vorzuliegen, die von SAGE, WEBSTER und LACEY⁶⁾ ausgeführt wurden,

¹⁾ Wir sind insbesondere Herrn Dr. KOCH für sein Entgegenkommen zu großem Dank verpflichtet. ²⁾ BENNEWITZ und ROSSNER, loc. cit. ³⁾ Die

Messungen von BENNEWITZ und ROSSNER wurden bei 410° K ausgeführt, doch kann die Umrechnung auf 450° K keinen größeren Fehler als höchstens 0·5 cal mit sich bringen. ⁴⁾ Nur das an Heptan erhaltene Ergebnis ist, wie erwähnt,

unsicher und wahrscheinlich um etwa 1 cal zu hoch. ⁵⁾ Auffallend bei der Arbeit von BENNEWITZ und ROSSNER erscheint übrigens der Umstand, daß in ihr keine Messung an Äthyläther mitgeteilt wird, obgleich dieser Stoff sich als Bezugssubstanz besser geeignet hätte als Benzol, da seine Molwärme höher ist und da die bisherigen Messungsergebnisse im ganzen nicht unsicherer sind. ⁶⁾ B. H. SAGE, D. C. WEBSTER und W. N. LACEY, Ind. Engng. Chem. **29** (1937) 1309.

und die bis etwa 155°C hinaufreichen. Auffallend ist bei diesen Ergebnissen ein ungewöhnlich kleiner Temperaturkoeffizient der Molwärme. Extrapoliert man daher die Zahlen auf unsere niedrigste Meßtemperatur (450°K), so ergibt sich ein noch etwas kleinerer C_p -Wert (36.3 cal/Mol) als bei BENNEWITZ und ROSSNER. Es kann aber wohl kein Zweifel bestehen, daß die geringe (auch bei niedrigeren Kohlenwasserstoffen von SAGE, WEBSTER und LACEY gefundene) Temperaturabhängigkeit der C_p -Werte auf einem systematischen, mit steigender Temperatur stark zunehmenden Fehler beruht.

c) Theoretische Berechnung der Molwärme von Paraffinen nach PITZER¹⁾. Im Anschluß an einige Versuche einer näherungsweise statistischen Berechnung der calorischen Eigenschaften²⁾ höherer Kohlenwasserstoffe wurde, wie bereits erwähnt, erstmalig von PITZER ein Schema aufgestellt, mit welchem sich eine solche Berechnung vollständig durchführen läßt. Im Hinblick auf die Bedeutung dieser Untersuchung halten wir es nicht für überflüssig, hier die Art, wie die Berechnung durchgeführt wurde, kurz wiederzugeben.

PITZER ermittelt in Analogie zur Bestimmung der Normalschwingungen bei festen Körpern die Normalschwingungen zunächst für unendlich lange Kohlenstoffketten. Für die spezifische Wärme C_{p_0} bei konstantem Druck und unendlicher Verdünnung kommt er zu folgendem Ausdruck:

$$C_{p_0} = 4R + n_1(C - C_{\text{val}}) + n_2(C - C_{\text{Knick}}) + n_3(\text{I-Rot}) \left. \vphantom{C_{p_0}} \right\} \quad (11) \\ + n_4(\text{CH}_3) + n_5(\text{CH}_2) + n_6(\text{CH}) + C_{\text{ster.}}$$

Die Terme in Klammern bedeuten:

$(C - C_{\text{val}})$ = Valenzschwingung zweier Kohlenstoffatome.

$(C - C_{\text{Knick}})$ = Knickschwingung.

(I-Rot) = innere Rotation abzüglich des Beitrages der endständigen CH_3 -Gruppen.

(CH_3) = Anteil dieser Gruppen einschließlich innerer Rotation.

$(\text{CH}_2), (\text{CH})$ = Anteil dieser Gruppen.

C_{ster} ist ein Anteil, der angeblich durch Abstoßungskräfte innerhalb der Molekel zustande kommt, und der darauf beruht, daß die CH_2 - bzw. CH_3 -Gruppen sich gegenseitig ein wenig abstoßen, also auf eine möglichst gestreckte Gestalt der Molekel hinwirken³⁾. Jedes Kohlenstoffatom kann dem benachbarten C-Atom gegenüber drei verschiedene Stellungen einnehmen, die durch Potentialschwellen voneinander getrennt sind. Es sind dann, wenn man die endständigen Gruppen nicht mit berücksichtigt, 3^{N-3} (N =Zahl der C-Atome) Konfigurationen in der

¹⁾ K. S. PITZER, J. chem. Physics 8 (1940) 711. ²⁾ KIRKWOOD, J. chem. Physics 7 (1939) 506. THOMAS und WHITECOMB, Physic. Rev. 56 (1939) 383. BARTOL, J. Physique Radium 10 (1939) 215. ³⁾ Die Temperaturabhängigkeit des entsprechenden Anteils der inneren Energie kommt durch den BOLTZMANNschen e-Satz zustande.

Molekel möglich. Diese sind aber infolge verschieden großer inneratomarer Kräfte, die bei den verschiedenen Konfigurationen auftreten, nicht gleich wahrscheinlich.

Die PITZERSche Berechnung des Anteils C_{ster} ist indessen durchaus problematisch, da ja gegenwärtig noch nicht einmal die Frage endgültig entschieden ist, ob sich die Radikale innerhalb eines Kohlenwasserstoffes gegenseitig anziehen oder abstoßen. Noch zweifelhafter sind die von PITZER für C_{ster} abgeschätzten Energiebeiträge. Wahrscheinlich sind sie zu hoch.

Die Faktoren n in Gleichung (11) bedeuten ganze Zahlen, die angeben, wie oft der betreffende Anteil zu nehmen ist. Für gerade Ketten ergibt sich:

$$n_1 = N - 1; n_2 = N - 2; n_3 = N - 3; n_4 = 2; n_5 = N - 2.$$

Zur Berechnung der einzelnen Terme sind folgende Ansätze gemacht:

$$(C - C_{val}) = P (\hbar \nu_1 / kT), \quad \tilde{\nu}_1 = 1000 \text{ cm}^{-1}, \quad P = \text{PLANCKSche Funktion.}$$

$$(C - C_{Knick}) = R - (R/12) (\hbar \nu_2 / kT)^2 = R - 28400/T^2 \quad \text{für } T > 250^\circ \text{ K und} \\ \tilde{\nu}_2 = 290 \text{ cm}^{-1}.$$

$$(I\text{-Rot}) = C (V_0/RT, n^2/VI = 0), \quad V_0 = 3600 \text{ cal. } C \text{ ist die Funktion für ge-} \\ \text{hemmte innere Rotation, berechnet und tabelliert von PITZER}^{1)}.$$

$$(CH_2) = \sum P (\hbar \nu_i / kT) + C (V_0/RT). \\ \tilde{\nu}_i: 3000 (3); 1400 (3); 1000 (2) \text{ cm}^{-1}.$$

$$(CH_2), (CH) = \sum P (\hbar \nu_i / kT). \\ \tilde{\nu}_{iCH_2}: 3000 (2); 1400 (2); 1000 (2) \text{ cm}^{-1}. \\ \tilde{\nu}_{iCH}: 3000 (1); 1200 (2) \text{ cm}^{-1}.$$

Tabelle 9 gibt zunächst die Ergebnisse für einige Häufigkeitszahlen n_i der von uns untersuchten Paraffine wieder. Tabelle 10

Tabelle 10. Häufigkeitszahlen der n .

Substanz	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6
n-Pentan	4	3	2	2	3	0
n-Hexan	5	4	3	2	4	0
n-Heptan	6	5	4	2	5	0
i-Pentan	4	4	1	3	1	1
Neohexan	5	6	1	4	0	2

Tabelle 11. Paraffine, C_p berechnet und experimentell.

1 Substanz	2 C_{I_0}	3 $C_{ster.}$	4 $C_{F_1} - C_{P_0}$	5 3 + 4	6 C_{P_1} (ber.)	7 C_p (exp.)	8 $T^\circ \text{ K}$
n-Pentan	41.04	0.63	0.20	0.5	41.5	41.0	450
n-Hexan	48.80	0.92	0.29	0.7	49.6	48.6	450
n-Heptan	56.74	0.96	0.36	0.9	57.6	57.7	450
i-Pentan	41.75	0.45	0.19	0.3	42.0	40.1	450
Neohexan	50.50	1.19	0.3	0.6	50.9	48.6	450
n-Pentan	49.31	0.15	0.08	0.1	49.4	48.7	575
n-Hexan	58.70	0.34	0.13	0.2	58.9	57.8	575

¹⁾ PITZER, J. chem. Physics 5 (1937) 469, Tabelle 4, S. 471.

enthält die Endergebnisse für C_p . In der zweiten Spalte finden sich die C_{p_0} -Werte (bei $p=0$ Atm.) ohne den Anteil C_{ster} . Letzterer ist in Spalte 3 angegeben, während Spalte 4 die Differenz $C_{p_1} - C_{p_0}$ enthält.

Da für Berechnung dieser Differenz genaue experimentelle Unterlagen fehlen, wurde der zweite Virialkoeffizient mittels einer von WOHL¹⁾ angegebenen Gleichung

$$B/V_k = 0.740 - 0.045 T/T_k - 1.50 T_k/T - 0.55 (T_k/T)^{3.27}$$

berechnet, welche nur eine Kenntnis des kritischen Volumens V_k und der kritischen Temperatur T_k bedarf. Angaben für diese Größen wurden den LANDOLT-BÖRNSTEINSchen Tabellen entnommen unter Bevorzugung der von YOUNG herrührenden Werte.

In Spalte 5 sind die Korrekturen der Spalten 3 und 4 zusammengefaßt. Die Werte sind aber nach unten abgerundet, da C_{ster} nach der PITZERSchen Berechnungsweise wahrscheinlich zu groß ist. Spalte 6 zeigt die Summe der Spalten 2 und 5. Ihr sind in der vorletzten Spalte die gemessenen Werte gegenübergestellt. Nicht berücksichtigt sind freilich die Anharmonizitätskorrektur und der Streckungseffekt²⁾, da die für deren Berechnung erforderlichen Unterlagen noch zu unsicher sind. Man wird nur sagen können, daß dieser Effekt bei den normalen Kohlenwasserstoffen etwas größer sein wird als bei den verzweigten Ketten, da bei ersteren langsamere Frequenzen auftreten. Wir schätzen, daß die in Spalte 6 angegebenen Werte wegen dieser Korrekturen noch um 0.5 bis 1 cal zu erhöhen sein werden.

Trotzdem sind die gemessenen C_p -Werte durchweg niedriger als die berechneten³⁾. Faßt man die Isoverbindungen ins Auge, so fällt es auf, daß die Abweichung offenbar wächst mit der Zahl der CH_3 -Gruppen. Man wird hieraus den Schluß zu ziehen haben, daß die speziell für deren Berechnung angegebenen Parameter noch einer Änderung bedürfen. Von konkreten diesbezüglichen numerischen Vorschlägen möchten wir indessen Abstand nehmen, solange uns nicht ein reichhaltigeres Material zur Verfügung steht.

¹⁾ K. WOHL, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 111. ²⁾ Soweit letzterer nicht teilweise bereits in C_{ster} enthalten ist. ³⁾ Mit Ausnahme des unsicheren Heptanwertes.

Die Ramanspektren der flüssigen und festen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aluminiums.

Von

H. Gerding und E. Smit.

(Mit 10 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 6. 41.)

Die RAMAN-Spektren der flüssigen und der festen Phasen des Aluminiumchlorids, des Aluminiumbromids und des Aluminiumjodids werden mitgeteilt. Die Versuchstemperaturen betrugen für flüssiges Aluminiumchlorid 215°, festes Aluminiumchlorid 20°, 170° und 180°; flüssiges Aluminiumbromid 115°; flüssiges Aluminiumjodid 215°; festes Aluminiumbromid und festes Aluminiumjodid Zimmertemperatur.

Der Polarisationszustand der RAMAN-Linien des flüssigen Aluminiumchlorids wurde bestimmt. Es wurden dabei drei sicherlich polarisierte und vier (wahrscheinlich fünf) depolarisierte RAMAN-Linien gefunden. Die Analyse der verschiedenen Molekülmodelle von Einzel- und Doppelmolekülen des Aluminiumchlorids, die in chemischer Hinsicht nicht zu unwahrscheinlich sind, führt zu dem Schluß, daß ein Doppelmolekül Al_2Cl_6 der Symmetrie D_{2h} sich am besten an die Beobachtungen anschließt.

Aus theoretischen Erwägungen verdient ein Modell, wobei die Aluminiumatome tetraedrisch von vier Chloratomen umringt sind (die beiden Tetraeder haben eine gemeinsame Kante), den Vorzug über einem Modell, worin alle sechs Chloratome sich in derselben Ebene befinden.

Auf Grund des genannten Modells ist es gut möglich, die gefundenen RAMAN-Frequenzen den neun verschiedenen RAMAN-aktiven Normalschwingungen des Modells zuzuordnen.

Die große Analogie, die zwischen den Spektren der genannten drei flüssigen Aluminiumhalogenide besteht, führt für flüssiges Aluminiumbromid und Aluminiumjodid zu derselben Struktur der Doppelmoleküle in diesen Flüssigkeiten.

Die Übereinstimmung zwischen den RAMAN-Spektren des Aluminiumbromids und des Aluminiumjodids in ihren flüssigen und festen Phasen läßt es gerechtfertigt erscheinen, auch für die festen Phasen dieser Substanzen dieselben Doppelmoleküle als Bausteine ihrer Molekülgitter zu betrachten.

Der Unterschied zwischen den RAMAN-Spektren des festen und des flüssigen Aluminiumchlorids ist bedeutend größer insofern, als die allgemeine Reihenfolge der RAMAN-Linien bezüglich der Intensitäten beim Übergang von der flüssigen Phase in die feste wohl ungeändert bleibt, die Frequenzen jedoch eine ziemlich große Erniedrigung erleiden. Insbesondere gilt dies für die niedrigeren Frequenzen des Spektrums, während die ziemlich breite Linie $\sim 340\text{ cm}^{-1}$ der Flüssigkeit in zwei Linien aufgespalten wird. Es ist wahrscheinlich, daß die Struktur des Doppelmoleküls sich bei dem genannten Übergang nicht grundsätzlich ändert, daß jedoch die viel dichtere Packung in der festen Phase (das Molekularvolumen des festen

Aluminiumchlorids ist nach BILTZ bedeutend kleiner als das der flüssigen Substanz), mit der damit verbundenen Zunahme der elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Nachbarmolekülen, für diese Frequenzverschiebungen verantwortlich ist. Zwischen den RAMAN-Spektren des festen Aluminiumchlorids bei 170° oder 180° und Zimmertemperatur wurden keine Unterschiede gefunden.

Aus Dampfdichtemessungen an den gesättigten Dämpfen des Aluminiumchlorids, -bromids und -jodids ist schon längst bekannt, daß diese Verbindungen kurz oberhalb des Schmelzpunktes die doppelte Formel Al_2Cl_6 usw. besitzen¹⁾. Die Struktur dieser Moleküle im Dampf ist in letzter Zeit mit Hilfe von Elektronenbeugungsversuchen bestimmt worden²⁾. Auch in verdünnten Lösungen von Aluminiumchlorid in verschiedenen Lösungsmitteln treten ebenfalls Doppelmoleküle auf³⁾. Aus einer kristallographischen Untersuchung von J. A. A. KETELAAR⁴⁾ geht hervor, daß Aluminiumchlorid im festen Zustand ebenfalls als Doppelmolekül vorkommt. Dagegen schließen BILTZ und VOIGT⁵⁾ aus Leitfähigkeitsmessungen am festen Aluminiumchlorid auf das Vorhandensein eines Ionenaggregats.

Es schien interessant, den RAMAN-Spektren der genannten Halogenide im flüssigen und festen Zustand eine Untersuchung zu widmen, zumal das Studium des RAMAN-Spektrums eine der wenigen Möglichkeiten bietet, eine genauere Aussage über die Struktur der in der Flüssigkeit vorhandenen Moleküle zu machen. Auch im Zusammenhang mit dem Studium der Struktur der Additionsverbindungen, die Aluminiumchlorid mit verschiedenen anorganischen und organischen Verbindungen bildet — ein Studium, mit dem wir bereits einen Anfang gemacht haben, und das uns für die Erklärung des Mechanismus der FRIEDEL-CRAFTSSchen Synthese von Wichtigkeit zu sein scheint —, ist es notwendig, das Schwingungsspektrum, jedenfalls des Aluminiumchlorids, genau kennenzulernen.

In der Literatur findet man nur einige wenige Angaben über RAMAN-Effektuntersuchungen an den genannten Halogeniden, nämlich nur für Aluminiumchlorid, das im festen Zustand und in einigen Lösungen von HIBBEN⁶⁾ untersucht worden ist.

In wässriger Lösung wurden die verschobenen Frequenzen 348, 514 und 808 cm^{-1} gefunden, während für das feste Aluminiumchlorid

¹⁾ ABEGG, Handbuch der anorganischen Chemie, III. Bd., 1. Abt., S. 73.

²⁾ K. J. PALMER und N. ELLIOTT, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1852. ³⁾ ABEGG, loc. cit., S. 73 ff. ⁴⁾ J. A. A. KETELAAR, Z. Kristallogr. **90** (1935) 237. ⁵⁾ W. BILTZ und A. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. **126** (1923) 39. ⁶⁾ J. H. HIBBEN, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **18** (1932) 532.

die RAMAN-Frequenzen $\Delta\tilde{\nu}$ 514 und 808 cm^{-1} von ihm angegeben werden. Hierzu sei erstens bemerkt, daß der Molekularzustand des Aluminiumchlorids in wässriger Lösung schlecht definiert erscheint, während aus den beiden im festen Zustand gefundenen Verschiebungen nichts über die Struktur der Verbindung in dieser Phase abzuleiten ist. Außerdem ist das hygroskopische Aluminiumchlorid im festen Zustand, wenn man nicht im Vakuum arbeitet, schwer unverändert zu erhalten.

Herstellung der Substanzen.

a) Aluminiumchlorid. Im Prinzip geschah die Herstellung in derselben Weise bei A. SMITS und J. L. MEYERING¹⁾. Nur wurde, um dem Entstehen eines grauen Präparates durch Mitführung von feinverteiltem Aluminiumstaub vor-

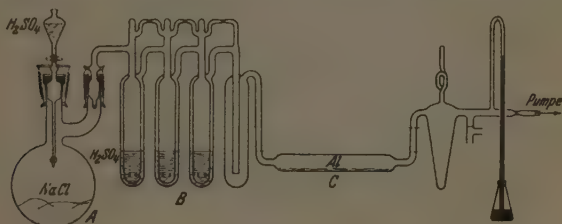


Abb. 1. Apparat zur Herstellung des Aluminiumchlorids.

zubeugen, das Aluminium²⁾, über das die in A entwickelte und in B gereinigte Salzsäure geführt wird, im Supremaxrohr C (Abb. 1) geschmolzen³⁾. Es empfiehlt sich, den Apparat zu Anfang des Experimentes zu evakuieren, so daß die Herstellung des Chlorids und die nachfolgende Sublimation in einer luftfreien Atmosphäre stattfinden. Das erhaltene, schon farblose Präparat wurde noch einige Male im Hochvakuum sublimiert und schließlich durch Destillation der flüssigen Substanz in das RAMAN-Rohr A (Abb. 2) übergeführt.

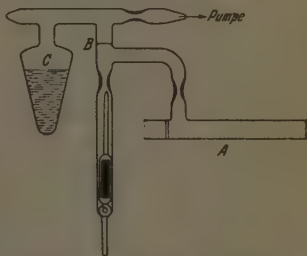


Abb. 2. Apparat zur Füllung der RAMAN-Röhre.

¹⁾ A. SMITS und J. L. MEYERING, Z. physik. Chem. (B) 41 (1939) 98. J. L. MEYERING, Diss. Amsterdam 1935. ²⁾ Ein sehr gutes, eisenfreies Präparat von der „Société An. l'Aluminium français“ (99,99% Al). ³⁾ Das Supremaxrohr ist mittels Verbindungsrohren aus Siborglas mit dem anderen Teil des Apparates, der aus Jenaglas besteht, verbunden.

Die Abmessungen des RAMAN-Rohres (Abb. 2) betragen im allgemeinen 12 cm Länge bei 9 mm Innendurchmesser. Das senkrechte Rohr des Aufnahmeapparates hat das doppelte Volumen des eigentlichen RAMAN-Rohres, weil die Volumenzunahme beim Übergang des festen Aluminiumchlorids in das flüssige sehr groß ist (das Volumen wird beinahe doppelt so groß) und es schwierig ist, gerade die benötigte Menge der festen Substanz in das RAMAN-Rohr einzuführen¹⁾.

b) Aluminiumbromid. Ein bräunlich gefärbtes Präparat von Kahlbaum wurde in einem evakuierten Apparat — mit einem mit flüssiger Luft gekühlten Rohr versehen — geschmolzen und nachher destilliert. Die braunen Dämpfe wurden in einer Gasfalle kondensiert und das Bromid in ein anderes Gefäß überdestilliert, wobei ein schwarzer Rückstand im ursprünglichen Vorratsgefäß zurückbleibt. Das RAMAN-Rohr (vgl. Abb. 2) wurde durch Übergießen der Flüssigkeit in das Rohr gefüllt.

c) Aluminiumjodid. Einer Vorschrift von GUSTAVSON²⁾ folgend, wurde diese Substanz durch direkte Einwirkung der Elemente aufeinander hergestellt.

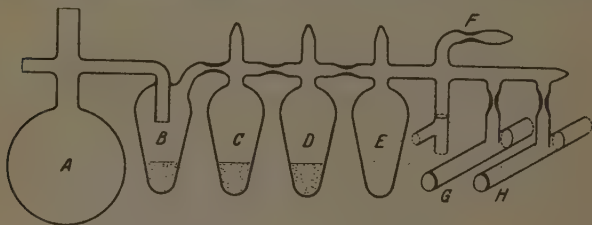


Abb. 3. Apparat zur Herstellung und Reinigung des Aluminiumjodids.

Die in Abb. 3 angegebene Apparatur erwies sich als sehr bequem bei der Herstellung der Substanz und beim Füllen des RAMAN-Rohres.

Im offenen Kolben A — Abb. 3 — befinden sich 30 g Aluminiumfeilspäne, zu denen man unter ständigem Durchleiten eines Stickstoffstromes die berechnete Menge Jod (resublimatum) in kleinen Quantitäten fügt. Die Reaktion wird durch schwache Erhitzung eingeleitet und verläuft dann schnell weiter unter Feuererscheinungen. Nach Beendigung der Umsetzung wird das Jod, das sich im oberen Teil des Kolbens A angesammelt hat, durch Erhitzen entfernt, der Kolben zugeschmolzen und die zurückbleibende flüssige Masse — die noch J_2 enthält — in das Gefäß B, das etwas Aluminium enthält, übergelassen. A wird nun von dem Apparat abgeschmolzen, der Rest des Apparates bei F evakuiert und die Masse in B schwach erhitzt, wobei überschüssiges Jod Gelegenheit findet, mit dem

¹⁾ Wir fanden bei der durch Destillation in das RAMAN-Rohr übergeführten Substanz keine Schwierigkeit bezüglich des Aufschmelzens der festen Masse, während MEYERING (loc. cit., S. 16) angibt, daß das durch Sublimation in ein Rohr übergeführte Aluminiumchlorid sich dermaßen an der Wand festsetzt, daß beim Erhitzen öfters ein Zerreißen des Glasrohres stattfindet. ²⁾ G. GUSTAVSON, Liebigs Ann. Chem. 172 (1874) 173. J. prakt. Chem. (2) 63 (1901) 110.

Aluminium zu reagieren. Die Masse wird nachher in *C* — das ebenfalls etwas *Al* enthält — überdestilliert, *B* abgeschmolzen usw. Nach Wiederholung dieser Vorgänge erhält man schließlich in dem leeren Gefäß *E* farbloses, reines Aluminiumjodid, das im flüssigen Zustand wasserhell ist. Die RAMAN-Röhren *G* und *H* werden durch Übergießen der Flüssigkeit aus *E* gefüllt.

Technik der RAMAN-Aufnahmen.

Die drei genannten Halogenide wurden zuerst im flüssigen Zustand aufgenommen. Die beschriebenen RAMAN-Röhren befinden sich dabei in einer sehr einfachen Erhitzungseinrichtung, die aus einem aus Blech angefertigten Luftbad besteht, das mit einer seitlichen Öffnung von 12×1 cm zur Einstrahlung des Primärlichtes versehen ist, und das ein gewöhnliches elektrisches Heizungselement enthält, das die gewünschte Temperatur des „Ofens“ regelt¹⁾.

Das RAMAN-Rohr befindet sich dabei einige Zentimeter oberhalb der Erhitzungsspirale. Das Licht einer Quecksilberlampe von GALLOIS wird mittels einer Kondensorlinse in das RAMAN-Rohr abgebildet. Die Aufnahmen geschahen mit dem Dreiprismenspektrographen von Zeiß, mit der Kamera mittlerer Dispersion²⁾.

a) Aluminiumchlorid. Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck 192.6° ³⁾, Erhitzungstemperatur ungefähr 215° (Dampfdruck ± 4 Atm.)³⁾. Um starke Blasenbildung in der Flüssigkeit zu vermeiden, wurde das senkrechte Rohr des RAMAN-Apparates von einem kleinen elektrischen Ofen umgeben, der dieses Rohr auf eine etwas über der des Horizontalrohres liegenden Temperatur erhitzt (vgl. Abb. 2) und der mit der ersten Erhitzungsspirale in Serie geschaltet ist. Mit dem von uns hergestellten Präparat wurden keine Schwierigkeiten gefunden bezüglich einer Einwirkung der Substanz auf die Wand des Glasrohres⁴⁾.

Als RAMAN-Verschiebungen wurden die gegenüber den starken violetten, blauen und grünen Linien des Quecksilberspektrums erregten angesetzt.

b) Aluminiumbromid. Schmelzpunkt 97.5° , Erhitzungstemperatur 115° . Der oben beschriebene Heizungsapparat wurde wiederum benutzt. Die Substanz ist im festen Zustand farblos, im flüssigen Zustand ist sie sehr schwach gelb gefärbt. Es wurde mit und ohne Natriumnitritfilter beobachtet. Von den violetten, blauen und grünen Linien des Quecksilbers erregte RAMAN-Linien wurden gefunden.

c) Aluminiumjodid. Schmelzpunkt 191° , Erhitzungstemperatur 215° . Erhitzung wie oben beschrieben. Das ursprüngliche Präparat war farblos. Bestrahlung mit dem Licht einer Quecksilberlampe — bei eingeschalteter NaNO_2 -Filterlösung — gibt bei der genannten hohen Temperatur eine Gelbfärbung der Flüssigkeit, so daß die blaue Linie 4358 schließlich stark absorbiert wird. Es wurde bei längeren Aufnahmen so verfahren, daß die Substanz nach 20stündiger Bestrahlung erneuert wurde. RAMAN-Linien, durch *e* und *c* verschoben, wurden auf diese Weise wahrgenommen⁵⁾.

¹⁾ Für weitere Einzelheiten vgl. die Dissertation von E. SMIT, Amsterdam 1941.

²⁾ Wir verwendeten Perutz-Persenso-Platten. ³⁾ MEYERING, loc. cit., S. 26.

⁴⁾ Ein käufliches, nicht ganz trockenes Präparat zeigte eine starke Einwirkung auf die Glaswand. ⁵⁾ Die Wellenlängen der RAMAN-Linien wurden in allen Fällen mit Hilfe des Vergleichsspektrums eines Eisenbogens abgeleitet.

Die im Mittel gefundenen RAMAN-Verschiebungen für die genannten Halogenide im flüssigen Zustand sind in Tabelle 1 vereinigt.

Tabelle 1. RAMAN-Verschiebungen der flüssigen Aluminiumhalogenide.

Aluminiumchlorid			Aluminiumbromid			Aluminiumjodid		
$\Delta\tilde{\nu}$	Intensität ¹⁾	Verscho-ben durch	$\Delta\tilde{\nu}$	Intensität	Verscho-ben durch	$\Delta\tilde{\nu}$	Intensität	Ver-scho-ben durch
112	6 z. b.	$\pm k, +e, \pm c, -b$	73	6 b.	$\pm k, e, \pm c, -b$	53	6 z. b.	$e, \pm c$
164	3 z. s.	$-k, \pm e, c$	112	3 s.	$\pm k, e, \pm c$	—	—	—
217	5 z. s.	$\pm k, \pm e, c$	140	5 z. b.	$\pm k, \pm e, \pm c$	94	6 z. b.	$e, \pm c$
284	2 z. b.	$-k, \pm e, c$	176	2 z. s.	$\pm e, c$	—	—	—
340	10 z. b.	$\pm k, \pm e, c$	204	10 z. s.	$\pm k, \pm e, \pm c$	146	10 b.	$\pm e, \pm c$
438	0—1 z. b.	e	221	0—1 s.	e	195	0—1 z. b.	$\pm e, c$
506	3 b.	$k, \pm e, c$	291	0—1 z. b.	e	344	2—3 b.	$\pm e, c$
606	2—3 b.	$k, \pm e, c$	407	2—3 b.	$\pm e, c$	406	3 b.	$\pm e, \pm c$
			491	3 z. b.	$k, \pm e, c$			

Polarisationsmessungen.

Zur Bestimmung der Struktur, die dem Aluminiumchlorid usw. im flüssigen Zustand zukommt, sind Polarisationsmessungen unbedingt notwendig. Diese stoßen im vorliegenden Fall jedoch auf folgende Schwierigkeiten:

a) Hoher Schmelzpunkt der genannten Substanzen, so daß eine besondere Vorrichtung notwendig wird zur Erhaltung der für die Untersuchung benötigten Temperatur.

b) Hoher Dampfdruck der Flüssigkeit im Fall des Aluminiumchlorids, so daß nur mit speziellen Röhren gearbeitet werden kann.

c) Ziemlich kleiner Wert der Frequenzverschiebungen beim Aluminiumchlorid. Beim Aluminiumbromid und -jodid liegen verschiedene RAMAN-Linien schon sehr nahe der primären Erregerlinie.

d) Photochemische Zersetzung des Jodids auch bei Bestrahlung mit blauem Licht; Einwirkung des flüssigen Bromids auf die Glaswand bei längerer Dauer der Beleuchtung.

Ein Blick auf die Tabelle 1 zeigt aber unzweifelhaft, daß eine deutliche Übereinstimmung zwischen den RAMAN-Spektren der oben genannten Halogenide im flüssigen Zustand besteht. Wir haben uns deshalb und in Zusammenhang mit den erwähnten experimentellen

¹⁾ z. b. bedeutet „ziemlich breit“; z. s. „ziemlich scharf“; b. breit; s. scharf.

Schwierigkeiten auf Polarisationsmessungen am flüssigen Chlorid beschränkt.

Die Messungen wurden mit der schon früher beschriebenen Apparatur¹⁾ ausgeführt²⁾. Mit Rücksicht auf die genannten Schwierigkeiten wurde nicht mit einem RAMAN-Rohr mit zwei planparallelen Endplatten, das sich in einer Küvette befindet, gearbeitet, sondern mit einem Rohr (12×2 cm), daß an der Vorderseite flach geblasen ist. Wir bevorzugten dabei den Weg, das Licht einer Biosollampe mit Hilfe eines mit Praseodymnitratlösung gefüllten³⁾, durch Wasser gekühlten Rohres von 5 cm Innenweite in die geschmolzene Substanz abzubilden. Es entsteht hierdurch ein Fehler im ρ -Wert durch die Konvergenz des Lichtes⁴⁾. Ein weiterer kleiner Fehler in der gemessenen Polarisation entsteht durch die nicht völlige Spannungsfreiheit der Endplatte des RAMAN-Rohres. Es wurde eine Anzahl Aufnahmen mit verschiedener Beleuchtungszeit genommen, um sowohl den Depolarisationsgrad der stärkeren Linien (kürzere Aufnahmezeiten) wie denjenigen der schwächeren Linien (in Aufnahmen von längerer Dauer der Beleuchtung) festzulegen. Die Genauigkeit der ρ -Messungen ist für die schwachen Linien am niedrigsten wegen zunehmender Intensität der kontinuierlichen Schwärzung der Platte.

Die ρ -Werte wurden im allgemeinen aus Messungen an den durch 4358 und 5460·7 rotverschobenen RAMAN-Linien abgeleitet.

Nur für die RAMAN-Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 112 cm^{-1} stößt man dabei auf die Schwierigkeit, daß diese Linie sich in der kontinuierlichen Verbreiterung der genannten primären Linien, die sich nach der langwelligen Seite des Spektrums ausstreckt, befindet. Die Genauigkeit der Bestimmung des Depolarisationsgrades dieser Linie wird damit stark herabgesetzt. Glücklicherweise ist es möglich, für die mit der Frequenz 112 cm^{-1} übereinstimmende RAMAN-Linien, die sich an der kurzwelligen Seite der primären Linien 4046 und 5460 befinden, den ρ -Wert ungefähr zu bestimmen. Das wahrscheinlichste Ergebnis ist, daß die Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 112 depolarisiert ist. Es ist nicht gelungen, für die sehr schwache Linie 438 den Depolarisationsgrad genau zu erhalten. Die beiden Komponenten der Linie 438 cm^{-1} sind auf den Aufnahmen deutlich zu erkennen. Die kontinuierliche Schwärzung der Platte ist

¹⁾ W. J. NIJVELD und H. GERDING, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59 (1940) 1198.

²⁾ Diese wurde in Zusammenarbeit mit Herrn R. WESTRIK, chem. dra., wieder aufgebaut. ³⁾ Diese Lösung enthielt 160 g des Salzes pro Liter. ⁴⁾ Vgl.

dazu W. J. NIJVELD, Diss. Amsterdam, S. 104.

für beide Aufnahmen von ungefähr derselben Stärke. Die visuell abgeschätzten Intensitäten der π - und σ -Komponenten liegen dabei nur wenig auseinander. Es ist aber nicht möglich, auf Grund visueller Wahrnehmungen — auch nicht in diesem günstigen Fall — mit genügender Sicherheit den Schluß zu ziehen, daß ρ gleich $6/7$ ist, obwohl feststeht, daß ρ sich nicht beträchtlich von $6/7$ unterscheidet.

Die endgültigen Resultate sind in Tabelle 2 vereinigt.

Tabelle 2. ρ -Werte für Aluminiumchlorid.

$\Delta\tilde{\nu}$	ρ	p oder dp
112	$6/7$	dp
164	0.8	dp
217	0.6	p
284	0.84	dp
340	0.2	p
438	—	$dp?$
506	0.3	p
606	0.83	dp

Wir können zusammenfassend also sagen, daß drei der RAMAN-Frequenzen unzweifelhaft zu polarisierten RAMAN-Linien Veranlassung geben ($\Delta\tilde{\nu}$ 217, 340 und 506 cm^{-1}), während die Linien $\Delta\tilde{\nu}$ 112, 164, 284 und 606 cm^{-1} wohl als depolarisiert zu betrachten sind. Der ρ -Wert für die Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 438 cm^{-1} bleibt unsicher, obwohl es nicht unmöglich ist, daß ρ für diese Linie ebenfalls $6/7$ ist¹⁾. Wir würden dann also drei polarisierte und fünf depolarisierte RAMAN-Linien in dem Fall des Aluminiumchlorids als Endergebnis bekommen.

Struktur des streuenden Moleküls.

In Anlehnung an die im vorgehenden besprochenen Resultate ist nun die Frage zu untersuchen, welche Formel und Struktur dem Aluminiumchlorid in der flüssigen Phase zukommt.

Bedenken wir, daß dem Einzelmolekül $AlCl_3$ höchstens sechs Normalschwingungen zukommen, die sich im Fall der wahrscheinlichsten Struktur — das ebene symmetrische Modell der Symmetrie D_{3h} ²⁾ — zu drei RAMAN-aktiven Schwingungen reduzieren, während ein pyramidales Modell nur vier RAMAN-aktive Schwingungen

¹⁾ Die polarisierten RAMAN-Linien, die ja mit symmetrischen Schwingungen zusammenhängen, sind im allgemeinen bedeutend intensiver als die depolarisierten RAMAN-Linien, die sich auf antisymmetrische (oder entartete) Schwingungen beziehen. ²⁾ Das vieratomige Aluminiumchlorid $AlCl_3$ hat 24 Valenzelektronen, so daß alle aufbauenden Atome eine edelgasartige Elektronenkonfiguration besitzen.

liefert, so können wir wohl mit Sicherheit schließen, daß im flüssigen Aluminiumchlorid unzweifelhaft verwickeltere Moleküle anwesend sein müssen. In erster Linie kommen dann Doppelmoleküle in Betracht, wobei sich noch eine ganze Reihe von Möglichkeiten bietet, die wir im folgenden einer Analyse unterwerfen werden. Es erübrigt sich dabei, die möglichen Modelle auf Grund von Valenzbetrachtungen in drei Gruppen einzuteilen, denen jedoch a priori nicht dieselbe Wahrscheinlichkeit zukommt.

A. Man könnte sich die Bindung zwischen zwei $AlCl_3$ -Molekülen in der Weise zustande gekommen denken, daß die beiden Aluminiumatome sich dabei stark nähern (Abb. 4). Die Bindung würde in diesem Fall von den Wechselwirkungen zwischen den beiden Aluminiumatomen und den Chloratomen des anderen $AlCl_3$ -Moleküls besorgt werden, da dem Aluminiumatom in $AlCl_3$ keine weiteren Valenzelektronen zur Verfügung stehen¹⁾. Obwohl vom Standpunkt der Stabilität betrachtet dieser Fall wenig Wahrscheinlichkeit zu besitzen scheint²⁾, so seien doch einige sich hierauf beziehende Modelle hier untersucht.

1. Symmetrisches, gestrecktes Modell, wobei die Chloratome in den beiden Molekülhälften einander gegenüberstehen. Symmetrie D_{3h} . Neun RAMAN-aktive Schwingungen, die sich in drei polarisierte und sechs depolarisierte (doppelt entartete) Schwingungen aufteilen.

2. Die beiden Pyramiden des Modells 1 sind 60° in bezug auf einander gedreht. Das Molekül hat ein Symmetriezentrum. Symmetrie $D_{3d} = S_6$. Es sind drei polarisierte und drei depolarisierte Schwingungen im RAMAN-Effekt aktiv.

3. Die beiden Pyramiden sind um einen willkürlichen Winkel gegeneinander gedreht. Punktgruppe C_3 . RAMAN-Effekt: 6 p und 6 dp RAMAN-Linien.

¹⁾ Jedes Aluminiumatom hat seine Valenzelektronen je an die drei Chloratome abgegeben, obwohl hier natürlich keine extrem heteropolare Bindung vorliegt.

²⁾ Außerdem geht aus dem von KETELAAR für die feste Phase entworfenen Modell des Doppelmoleküls hervor, daß die Aluminiumatome sich einander bei dieser Weise von Bindungsbildung unwahrscheinlich dicht nähern müssen.



Abb. 4. Doppelmolekül Al_2Cl_6 der Symmetrie D_{3h} (A 1).

4. Wie Modell 1, das Molekül ist jedoch nicht mehr gestreckt. Man unterscheidet eine trans- und eine cis-Konfiguration.

4a. trans-Konfiguration. Symmetrie C_{1h} . RAMAN-Linien: 11 p und 7 dp .

4b. cis-Konfiguration. Symmetrie C_s . RAMAN-Linien: 6 p und 12 dp .

5. Wie Modell 2, das Molekül ist nicht mehr gestreckt. Man hat wiederum eine trans- und eine cis-Konfiguration.

5a. trans-Modell. Punktgruppe C_{2h} . RAMAN-Linien: 6 p , 3 dp .

5b. cis-Modell. Punktgruppe C_s . RAMAN-Linien: 11 p , 7 dp .

B. Man kann sich zweitens denken, daß die Bindung der beiden Aluminiumchloridmoleküle von zwei Chloratomen vermittelt wird

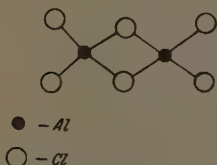


Abb. 5. Doppelmolekül Al_2Cl_6 , wobei die Bindung von zwei Chlorteilen vermittelt wird (Typ B).

(Abb. 5). Von jeder $AlCl_3$ -Gruppe bildet ein Chloratom mit den beiden Aluminiumatomen eine Art von Viererling Al_2Cl_2 . Die starken Kräfte, die zwischen den mehrfach geladenen Aluminiumatomen und diesen beiden Chloratomen herrschen¹⁾, genügen vollends, ein Doppelmolekül zu bilden, das auch bei höherer Temperatur und im Dampfzustand stabil ist. Auch hier sind wiederum einige Konfigurationen zu unterscheiden. Man kann sich z. B. eine ebene oder eine tetraedrische Umhüllung der

Aluminiumatome durch die Chloratome denken. Die tetraedrische Umhüllung verdient dabei aus verschiedenen Gründen wohl stark den Vorzug. Diese Umhüllung ist erstens mit den Strahlen der zusammensetzenden Teile gut zu vereinbaren²⁾, während es auch wahrscheinlich ist, daß die (drei) Bindungsrichtungen, die beim Einzelmolekül $AlCl_3$ in einer Ebene gelegen sind, sich bei Anlagerung eines zweiten Moleküls, unter Bildung einer vierten Bindung, räumlich tetraedrisch verteilen³⁾. Wir werden hier jedoch allgemein die chemisch nicht zu unwahrscheinlichen Modelle untersuchen.

¹⁾ Nach PAULING (The Nature of the Chemical Bond, S. 74) sind die Bindungen zwischen Aluminium und Chlor zu ungefähr 44% ionogen. ²⁾ Man hat es hier mit einem Zwischenzustand zwischen ionogener und kovalenter Bindung zu tun. Die wirklichen Teilchenstrahlen sind also schwierig anzugeben. Für extrem ionogene Bindung ist nur die tetraedrische Umhüllung passend möglich, während bei kovalenter Bindung auch die Umhüllung in einer Ebene, bei aneinander anschließenden Atomen, möglich ist. ³⁾ Vgl. das von PAULING (The Nature of

1. Ebenes Modell. Alle Chloratome befinden sich mit den beiden Aluminiumatomen in derselben Ebene. Symmetrie D_{2h} . Im RAMAN-Effekt würden in diesem Fall vier polarisierte und fünf depolarisierte RAMAN-Linien in Erscheinung treten.

2. Rhombisches Modell. Man hat hier eine tetraedrische Umhüllung der Al-Atome durch die Cl-Atome. Die Symmetrie ist ebenfalls D_{2h} . Im RAMAN-Effekt findet man dann vier polarisierte und fünf depolarisierte RAMAN-Linien wie beim Modell B 1.

Andere Modelle von niedrigerer Symmetrie sind auch im Fall B möglich, wenn man nämlich die beiden $AlCl_2$ -Endgruppen sowohl im Fall 1 wie im Fall 2 aus ihrer Ebene herausbewegt. Es sind dabei dann noch trans- und cis-Konfigurationen zu betrachten.

3. Wie Modell 1, die $AlCl_2$ -Gruppen befinden sich nicht in einer Ebene.

3a. trans-Konfiguration. Punktgruppe C_{2h} . RAMAN-Linien: 5 p, 4 dp.

3b. cis-Konfiguration. Punktgruppe C_{1h} . RAMAN-Linien: 6 p, 12 dp.

4. Wie Modell 2, die $AlCl_2$ -Gruppen liegen nicht mehr in einer Ebene.

4a. trans-Konfiguration. Punktgruppe C_{2h} . RAMAN-Linien: 6 p, 3 dp.

4b. cis-Konfiguration. Punktgruppe C_{1h} . RAMAN-Linien: 6 p, 12 dp.

C. Es bleibt noch die Möglichkeit zu erwähnen, daß vier Chloratome die Bindung zwischen den beiden Molekülhälften vermitteln. Diese würden sich also symmetrisch in einer Ebene zwischen den Aluminiumatomen anordnen (Abb. 6).

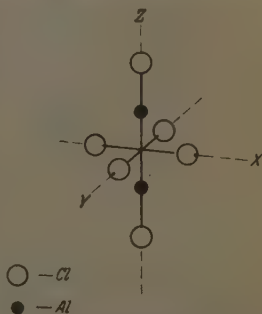


Abb. 6. Doppelmolekül Al_2Cl_6 , wobei die Bindung von vier Chloratomen vermittelt wird (Typ C, Symmetrie D_{4h}).

Das ganze Molekül besitzt dabei tetragonale Symmetrie (D_{4h}). Die 18 Normalschwingungen des Moleküls manifestieren sich im

the Chemical Bond, S. 88) für den Fall des Bortrichlorids Bemerkte. — Vgl. auch A. E. v. ARKEL, Moleculen en Kristallen, S. 69. — Die hier durchgeführte Berechnung trifft natürlich nur streng für extrem ionogene Bindung zu. Die vier Chloratome, die im Molekül Al_2Cl_6 ein Aluminiumatom umgeben, sind nicht gleichwertig, so daß ein nicht regelmäßiges Tetraeder sich ausbilden wird.

RAMAN-Spektrum als sieben RAMAN-aktive Schwingungen, wovon drei polarisiert und also vier depolarisiert sind.

Zur besseren Übersicht sind die im vorgehenden besprochenen Molekülmodelle mit ihrer Anzahl von polarisierten und depolarisierten RAMAN-Linien usw. in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Molekülmodell	Symmetrie	Anzahl der RAMAN-aktiven Schwingungen	Polarisiert	Depolarisiert
<i>AlCl₃</i>				
Eben	<i>D_{3h}</i>	3	1	2
Pyramidal	<i>C_{3v}</i>	4	2	2
<i>Al₂Cl₆</i>				
A	1	<i>D_{3h}</i>	9	3
	2	<i>D_{3d}</i>	6	3
	3	<i>C_{3v}</i>	12	6
	4a	<i>C_{1h}</i>	18	11
	4b	<i>C_s</i>	18	6
	5a	<i>C_{2h}</i>	9	6
	5b	<i>C_s</i>	18	11
B	1	<i>D_{2h}</i>	9	4
	2	<i>D_{2h}</i>	9	4
	3a	<i>C_{2h}</i>	9	5
	3b	<i>C_{1h}</i>	18	6
	4a	<i>C_{2h}</i>	9	6
	4b	<i>C_{1h}</i>	18	6
C	<i>D_{4h}</i>	7	3	4

Die Tabelle 3 gibt also das im RAMAN-Effekt zu erwartende Resultat für die aus chemischen Gründen nicht zu unwahrscheinlichen

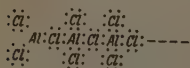


Abb. 7. Lineare Kettenmoleküle ($AlCl_3$)_n.

Modelle von Einzel- und Doppelmolekülen des Aluminiumchlorids. Im Prinzip wären nun auch noch höhere Polymere des $AlCl_3$ zu betrachten, wie sie durch Aneinanderlagerung von drei oder mehr Molekülen $AlCl_3$ zustande kommen könnten, in einer analogen Weise, wie dies z. B. beim SO_3 der Fall ist¹⁾. Die all- oder nicht ringförmig geschlossenen Polymeren hätten dann die folgende Struktur (Abb. 7).

¹⁾ Vgl. z. B. H. GERDING, W. J. NIEVELD und G. J. MULLER, Z. physik. Chem. (B) 85 (1937) 193. H. GERDING und N. F. MOERMAN, Z. physik. Chem. (B) 85 (1937) 216. H. GERDING und R. GERDING-KROON, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 56 (1937) 794. H. GERDING und J. LECOMTE, Physica 6 (1939) 737. H. GERDING und W. J. NIEVELD, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 59 (1940) 1206.

Alle Atome besitzen dabei eine edelgasähnliche Struktur. Die Stabilität dieser Ketten ist im vorliegenden Fall als viel geringer anzunehmen als im Fall des Schwefeltrioxyds. In extrem heteropolarer Auffassung — was natürlich nur teilweise zutrifft — sind die aneinandergelagerten Moleküle durch ein Chloratom mit der Ladung -1 , mit zwei Aluminiumatomen der Ladung $+3$ verbunden, während in einer analogen Schwefeltrioxydkette das doppelt geladene Sauerstoffatom sich zwischen zwei stark geladenen Schwefelatomen befindet, die bei heteropolarer Bindung je eine Ladung von sechs positiven Einheiten besitzen.

Bei teilweise heteropolarer Bindung, wie es in der Praxis der Fall ist, wird die Bindungsstärke in der Kette noch stark verringert, so daß die Stabilität insbesondere der genannten Aluminiumchloridkette stark herabgesetzt wird. Weil außerdem höhere lineare oder ringförmig geschlossene Polymere mit $n > 2^1$) eine viel größere Anzahl von polarisierten und depolarisierten RAMAN-Linien geben als im Experiment beobachtet wurde, so erübrigt es sich, diesen Polymeren eine nähere Besprechung zu widmen²⁾. Aus denselben Gründen, die lineare Ketten von mehreren Molekülen ausschließen, kann man schließen, daß eine Verkettung von zwei $AlCl_3$ -Molekülen mittels zweier Chloratome, die sich zwischen den Aluminiumatomen befinden (Fall B) eine größere Stabilität verursacht als die in der linearen Kette oder diejenige des Falles A.

Fall C scheint eine höhere Energie zu besitzen durch die Abstoßung der Chloratome untereinander, die sich bei vier dicht beieinander liegenden Chloratomen sehr stark bemerkbar macht.

Vergleicht man die Aussagen der Tabelle 3 mit den experimentellen Resultaten der Polarisationsmessungen, so ist eine große Anzahl von Modellen ohne weiteres auszuschließen. Nur diejenigen, die mindestens acht RAMAN-Linien liefern, wovon mehr als die Hälfte depolarisiert ist, kommen ernsthaft in Betracht. Es sind dies höchstens die Modelle A 1, B 1, B 2 und C.

Die Experimente lieferten sicherlich drei polarisierte und vier oder fünf depolarisierte RAMAN-Linien. Es ist nun auffallend, daß die deutlich polarisierte und intensive RAMAN-Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 340 des flüssigen

¹⁾ n = Anzahl der zusammensetzenden Moleküle. ²⁾ Es ist nicht ausgeschlossen, daß dergleichen höhere Polymere eine Rolle spielen, bei den von SMITS und MEYERING (Z. physik. Chem. (B) 41 (1938) 98) beobachteten gestörten festen Phasen von abnorm kleinem Dampfdruck.

Aluminiumchlorids ziemlich breit und unscharf ist, in stärkerem Maße, als dies im allgemeinen für eine symmetrische Schwingung wohl üblich ist. Wir fanden nun die überaus wichtige Tatsache, daß diese Linie sich in dem festen Zustand in eine niedrige, stärkere und in eine höhere, schwächere RAMAN-Linie aufspaltet! Wichtig ist es auch, daß die analoge Linie beim flüssigen Aluminiumbromid in zwei sehr nahe einander liegenden Linien aufgespalten ist (204 bzw. 221 cm^{-1} , vgl. die Tabelle 1), wobei die Linie mit der niedrigeren Frequenz wiederum die größere Intensität besitzt. Nehmen wir

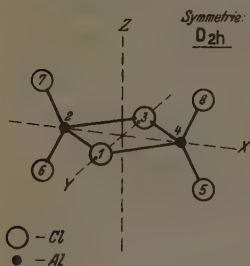


Abb. 8. Modell des Al_2Cl_6 -Moleküls (Symmetrie D_{2h}), wie es nach den RAMAN-Effekt-Messungen in der Flüssigkeit anwesend ist.

chlorids aus zwei nahe zusammenfallenden Linien besteht, so haben wir bei dieser Substanz mit vier polarisierten und fünf depolarisierten Linien zu rechnen¹⁾. Dieses Resultat stimmt am besten überein mit den Modellen B 1 und B 2, den wir auch aus anderen Gründen den Vorzug gaben. Lediglich auf Grund von RAMAN-Effektmessungen ist zwischen den Modellen B 1 und B 2 keine Entscheidung zu treffen. Wie oben schon bemerkt, ist eine tetraedrische Umgebung der Aluminiumatome im Doppelmolekül aber viel wahrscheinlicher als eine ebene.

Wir werden darum im folgenden die Zuordnung der gefundenen RAMAN-

Frequenzen an den Normalschwingungen des gewählten Modelles B 2 (Abb. 8) durchführen.

Eine starke Stütze für das aus obigen Gründen gewählte Modell ergibt sich aus den Resultaten von Elektronenbeugungsversuchen von PALMER und ELLIOTT²⁾ am dampfförmigen Aluminiumchlorid, die zu dem oben abgeleiteten Modell geführt haben.

Mit diesem und unserem Resultat steht die Tatsache, daß Aluminiumbromid-Doppelmoleküle nach Dipolmomentmessungen

¹⁾ Bei der Besprechung der Normalschwingungen des gewählten Modells wird auch verdeutlicht werden, daß in der Tat zwei symmetrische Schwingungen des Moleküls sich sehr wenig im Frequenzwert unterscheiden. Da die Linie 340 stark polarisiert ist ($\rho=0.2$), ist es wohl sicher, daß beide zusammensetzenden Linien polarisiert sind.

²⁾ K. J. PALMER und N. ELLIOTT, J. Amer. chem. Soc. **60** (1938) 1852.

von PLOTNIKOW¹⁾ in CS_2 - und Br_2 -Lösungen ein resultierendes Dipolmoment gleich Null besitzen, in bestem Einklang.

In der Literatur findet man das in Abb. 9 wiedergegebene Modell eines Doppelmoleküls des Aluminiumchlorids, das von BRIEGLEB²⁾, auf Grund von Messungen des Dipolmomentes dieser Substanz von ULICH und NESPITAL³⁾, vorgeschlagen wurde. Soweit man aus der von BRIEGLEB gegebenen Abbildung ablesen kann, hat man hier ein Molekül von niedriger Symmetrie. Hat das Molekül noch eine Symmetrieebene, so sind sieben polarisierte und zwei depolarisierte RAMAN-Linien zu erwarten; ist kein einziges Symmetrieelement mehr im Molekül anwesend, so findet man selbstredend 18 polarisierte RAMAN-Linien. Beide Möglichkeiten widersprechen der Erfahrung.

Auch das Modell, das KETELAAR⁴⁾ für die feste Phase angenommen hat, kann nicht ohne weiteres für die Flüssigkeit gültig sein, weil auch in diesem Fall sieben polarisierte RAMAN-Linien zum Vorschein kommen müßten.

Ein weiteres Kriterium für die Gültigkeit des gewählten Molekülmodells liegt darin, ob es gelingt, die gefundenen RAMAN-Frequenzen in logischer Weise den Schwingungen des Moleküls, auf Grund der zu erwartenden Frequenzhöhen und der Polarisationszustände der zugehörigen RAMAN-Linien, zuzuordnen.

Die 18 Normalschwingungen des Modelles B 2 der Symmetrie D_{2h} gliedern sich in die in Tabelle 4 angegebenen Symmetrieklassen⁵⁾.

Es sind also vier Schwingungen vom Typ $A_{1g}(p)$, zwei vom Typ $B_{1g}(dp)$, zwei vom Typ $B_{2g}(dp)$ und eine vom Typ B_{3g} (ebenfalls dp) RAMAN-aktiv.

In Anlehnung an Tabelle 4 sind die 18 verschiedenen Normalschwingungen des Modelles B 2 des Aluminiumchlorid-Doppelmoleküls in Abb. 10 angegeben worden⁶⁾.

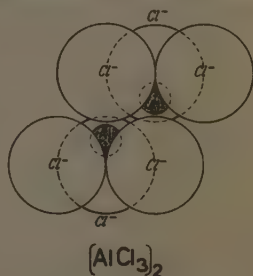


Abb. 9. Modell eines Al_2Cl_6 -Doppelmoleküls nach BRIEGLEB.

¹⁾ W. A. PLOTNIKOW, Ukrain. Acad. Sci. Mem. Inst. Chem. 4 (1938) 365.

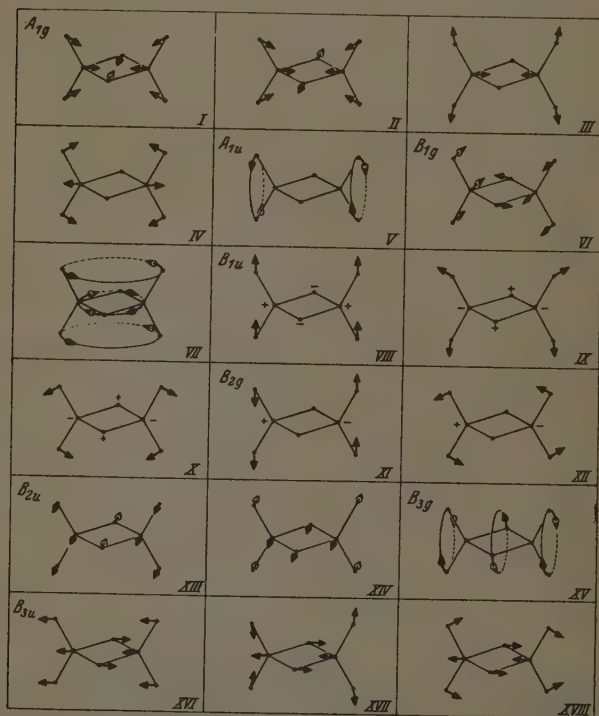
²⁾ G. BRIEGLEB, Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur. 1937. S. 102.

³⁾ H. ULICH und W. NESPITAL, Z. Elektrochem. 37 (1931) 559. ⁴⁾ J. A. A. KETELAAR, Z. Kristallogr. 90 (1935) 237.

⁵⁾ Vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, Der SMEKAL-RAMAN-Effekt. Erg.-Bd. S. 43. ⁶⁾ Bewegungen senkrecht zur horizontalen Ringebene Al_2X_2 nach oben sind mit + angedeutet.

Tabelle 4. Einteilung der Normalschwingungen des Modells B 2.

Typ	C_2^z	σ_x	σ_z	C_x	i	Auswahl	Anzahl Schwingungen
A_{1g}	g	g	g	g	g	$p \quad ia$	4
A_{1u}	g	as	as	g	as	$v \quad ia$	1
B_{1g}	g	as	g	as	g	$dp \quad ia$	2
B_{1u}	g	as	as	as	as	$v \quad M_z$	3
B_{2g}	as	as	as	as	g	$dp \quad ia$	2
B_{2u}	as	g	g	as	as	$v \quad M_y$	2
B_{3g}	as	g	as	g	g	$dp \quad ia$	1
B_{3u}	as	as	g	g	as	$v \quad M_x$	3

Abb. 10. Normalschwingungen des Doppelmoleküls Al_2Cl_6 der Symmetrie D_{2h} (vgl. Abb. 8).

Die Schwingungen, die in Abb. 10 mit I, II, III, IV, VI, VII, XI, XII und XV angedeutet sind, sind im RAMAN-Effekt aktiv, die neun übrigen Schwingungen inaktiv. Bei den Schwingungen I, II und VI bewegen sich die Atome des Ringes Al_2Cl_2 stark; bei den Schwingungen III, IV, VII, XI, XII und XV ist die Bewegung der Atome hauptsächlich in den $AlCl_2$ -Gruppen lokalisiert (vgl. dazu Abb. 10).

Einteilung der Schwingungsfrequenzen.

Bei Gültigkeit des gewählten Modelles sind die zu polarisierten RAMAN-Linien führenden Frequenzen 217, 340 und 506 — wobei die Linie 340, wie oben auseinandergesetzt, als doppelt zu zählen ist — über die Schwingungen I bis IV zu verteilen.

Die (Ring-) Schwingungen I und II (symmetrische Kontraktion und Expansion bzw. Vizinalschwingung) unterscheiden sich, aller Erfahrung nach, nur sehr wenig in ihrer Frequenz. Beim ebenen Benzol besitzen die analogen Schwingungen die Frequenzwerte 992 und 1009 cm^{-1} , beim nicht ebenen Paraldehyd liegen die Frequenzen bei 838 und 854 cm^{-1} usw. Für Viererringsysteme liegen keine vergleichenden Werte vor. Für ein Ringsystem, wie es hier vorliegt, mit ziemlich schwacher Bindungsstärke und großen Massen der aufbauenden Atome, sind die Absolutwerte der Schwingungsfrequenzen sowohl wie auch ihr Unterschied viel niedriger zu erwarten! Es liegt dann auf der Hand, anzunehmen, daß gerade die im festen Zustand aufgespaltene Linie $\Delta\tilde{\nu}\ 340\text{ cm}^{-1}$ den im flüssigen Zustand in Frequenz zusammenfallenden Schwingungen I und II zuzuordnen ist¹⁾.

Von den Schwingungen III und IV ist die erstere als Valenzschwingung (der $AlCl_2$ -Gruppe) bedeutend höher in Frequenz zu erwarten als die letztere Deformationsschwingung. Für XCl_2 -Gruppen in verschiedenen Verbindungen findet man Frequenzwerte für III, die in Abhängigkeit der Masse usw. des Atomes X zwischen 400 und 600 cm^{-1} schwanken. Bei der gegebenen Masse des Aluminiumatoms ist es rationell, die Frequenz 506 der Schwingung III zuzuordnen. Die Deformationsschwingung IV gehört dann zu der RAMAN-Linie $\Delta\tilde{\nu}\ 217\text{ cm}^{-1}$ ²⁾.

¹⁾ Der niedrige Depolarisationsgrad ($\rho = 0.2$) stimmt sehr gut mit dieser Zuordnung überein. ²⁾ Die mit III und IV verwandten Schwingungen besitzen in $SOCl_2$ die Frequenzwerte 488 bzw. 192; in $SeOCl_2$ 388 bzw. 161; in $COCl_2$ 571 bzw. 301 cm^{-1} . Das Aluminium liegt in seiner Masse zwischen Kohlenstoff und Schwefel, doch näher am Schwefel, so daß die $\Delta\tilde{\nu}$ -Werte sehr gut stimmen.

Die polarisierten RAMAN-Linien sind also auf logische Weise mit dem angenommenen Modell zu deuten. Wir gehen nun daran, die depolarisierten RAMAN-Linien zu betrachten.

Für die Ringschwingung VI ist eine nicht unbeträchtlich höhere Frequenz zu erwarten als für die Ringschwingungen I und II. Beim Benzol besitzt die erstgenannte Schwingung den Frequenzwert 1854 cm^{-1} , während für I und II die Frequenzen 992 bzw. 1009 cm^{-1} betragen. Es ist darum wohl sehr naheliegend, die Schwingung VI mit der hohen RAMAN-Frequenz $\Delta\nu\ 606\text{ cm}^{-1}$ zu identifizieren. Weiter wird die Schwingung XI — antisymmetrische Valenzschwingung der AlCl_2 -Gruppe — sich nicht viel unterscheiden von der analogen symmetrischen Schwingung III. Man wird wohl kaum fehlgehen, wenn man die Schwingungsfrequenz der Schwingung XI gleich 438 cm^{-1} setzt. Die Torsionsschwingung XV ist als sehr niedrig zu erwarten und darum gleich 112 cm^{-1} zu setzen. Die restierenden Frequenzen 164 und 284 cm^{-1} sind dann über die ebenfalls ziemlich niedrigen Deformationsschwingungen VII und XII zu verteilen, wobei die genaue Zuordnung unerörtert bleiben möge.

Zusammenfassend darf man also wohl schließen, daß das gewählte Modell B 2 der Symmetrie D_{2h} gut imstande ist, die experimentell gefundenen RAMAN-Frequenzen qualitativ auf befriedigende Weise zu deuten.

Obwohl wir an den weiter untersuchten Verbindungen Aluminiumbromid und -jodid aus oben erwähnten Gründen keine Polarisationsmessungen durchgeführt haben, so scheint es auf Grund der Frequenzwerte und der Intensitäten doch wohl gerechtfertigt zu sein, in Anlehnung an die für Aluminiumchlorid gegebene Analyse die folgende Einteilung der RAMAN-Frequenzen für diese Verbindungen zu geben (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.

Aluminiumchlorid			Schwingung	Aluminiumbromid		Aluminiumjodid	
$\Delta\nu$	I	ρ		$\Delta\nu$	I	$\Delta\nu$	I
112	6	$\sim 6/7$	XV	73	6	53	6
164	3	6/7	VII oder XII	112	3	—	—
217	5	0·6	IV	140	5	94	6
284	2	6/7	XII oder VII	176	2	—	—
340	10	0·2	I und II	204	10	146	10
438	0—1	6/7?	XI	291	0—1	195	0—1
506	3	0·3	III	407	2—3	344	2—3
606	2—3	6/7	VI	491	3	406	3

Es erscheint auf Grund der Tabelle 5 ohne weiteres gerechtfertigt, den Molekülen Al_2Br_6 und Al_2J_6 in der Flüssigkeit dieselbe Struktur wie Al_2Cl_6 zuzuschreiben.

RAMAN-Aufnahmen von den festen Phasen des Aluminiumchlorids, -Bromids und -Jodids.

Wie bekannt, sind die technischen Schwierigkeiten der Erhaltung eines vollständigen RAMAN-Spektrums der festen Phase einer Substanz im allgemeinen bedeutend größer als für die flüssige Phase derselben Substanz. Weil die RAMAN-Frequenzen der hier untersuchten Verbindungen ziemlich niedrige Werte besitzen, ist es wünschenswert, auch hier mit nicht zu kleiner Dispersion zu arbeiten. Wir haben die Spektren der festen Verbindungen darum ebenfalls mit dem Spektrograph von Zeiß mit der Kamera von mittlerer Dispersion aufgenommen. Um die Aufnahmezeiten nicht zu sehr zu verlängern, haben wir davon abgesehen, mit verschiedenen Filtern zu arbeiten. Nur wurde das Praseodymiumnitratfilter benutzt für die Wegnahme des kontinuierlichen Hintergrundes im langwelligen Gebiet, das sich an 4358 anschließt. Die festen Massen wurden in gewöhnlicher Weise seitlich mit dem Licht einer Quecksilberlampe bestrahlt und das diffus zerstreute Licht — bei genügender Dicke der festen Schicht, die minimal vom Licht durchlaufen werden muß — auf den Spektrographenspalt abgebildet.

Beim Aluminiumchlorid war es durch sehr langsame Kristallisation der flüssigen Substanz möglich, eine wasserhelle feste Kristallmasse zu bekommen, die ziemlich durchsichtig ist. Die durch 4046·56 verschobenen RAMAN-Linien zeichnen sich auf einer beinahe hintergrundfreien Platte ab. In der Nähe von 4358·34 bekommt man — ungeachtet der Verwendung des $Pr(NO_3)_3$ -Filters — die RAMAN-Linien immer auf einem ziemlich starken Hintergrund.

Im Gegensatz zum Aluminiumchlorid ist es uns beim Aluminiumbromid und beim Aluminiumjodid nicht gelungen, ein vollständiges RAMAN-Spektrum zu bekommen. Die Resultate finden sich in Tabelle 6 zusammen mit den bei den Flüssigkeiten erhaltenen Ergebnissen.

Vergleichen wir die von uns für das feste Chlorid gefundenen RAMAN-Frequenzen mit denjenigen, die HIBBEN¹⁾ angegeben hat ($\Delta\tilde{\nu}$ 514 und 808 cm^{-1}), so besteht eine große Diskrepanz zwischen

¹⁾ J. H. HIBBEN, Proc. Nat. Acad. Amer. 18 (1932) 532.

Tabelle 6.

RAMAN-Spektren von festen und flüssigen Aluminiumhalogeniden¹⁾.

Aluminiumchlorid				Aluminiumbromid				Aluminiumjodid			
fest		flüssig		fest		flüssig		fest		flüssig	
$\Delta\tilde{\nu}$	Int.	$\Delta\tilde{\nu}$	Int.	$\Delta\tilde{\nu}$	Int.	$\Delta\tilde{\nu}$	Int.	$\Delta\tilde{\nu}$	Int.	$\Delta\tilde{\nu}$	Int.
95	z. s., b.	112	6	99	{ z. s.	73	6	56	z. s., b.	53	6
147	s.	164	3		{ diff.	112	3	—	—	—	—
206	s.	217	5	142	s.	140	5	90	z. s.	94	6
259	s. s.	284	2	173	s. s.	176	2	—	—	—	—
311	z. s.	340	10	206	{ z. s.,	204	10	144	z. s., b.	146	10
335					{ b.	221					
—	—	438	0—1	—	—	291	0—1	—	—	195	0—1
488	s.	506	3	—	—	407	2—3	—	—	344	2—3
583	s. s.	606	2—3	—	—	491	3	—	—	406	3

den Meßresultaten. Diese findet teilweise ihre Erklärung in der experimentellen Tatsache, daß HIBBEN aus technischen Gründen nur Frequenzverschiebungen größer als 350 cm^{-1} beobachten konnte, infolge der starken Verbreiterung der primären Erregerlinie. Die Linien 514 und 808 cm^{-1} sind jedoch von uns in keinem Fall wahrgenommen worden, weder in der Flüssigkeit noch in der festen Substanz. In wässriger Lösung wurde von HIBBEN für Aluminiumchlorid neben den obengenannten Linien 514 und 808 cm^{-1} noch die Linie 348 gefunden. Diese stimmt wohl mit unserer starken Linie 340 der Flüssigkeit überein. Der Molekularzustand des Aluminiumchlorids in wässriger Lösung scheint aber wenig definiert zu sein, so daß man sich nicht wundern kann, wenn neben einer Linie des Al_2Cl_6 auch noch Linien gefunden werden, die sicherlich nicht zu diesem Molekül gehören.

Aus der Tabelle 6 liest man ab, daß, obwohl die RAMAN-Spektren des festen Aluminiumbromids und des festen Aluminiumjodids nur unvollständig erhalten worden sind, für das Bromid und Jodid doch eine weitgehende Übereinstimmung — bezüglich Intensität und Frequenzhöhe der RAMAN-Linien — zwischen der flüssigen und der festen Phase besteht. Es scheint dann auch unbedingt zulässig zu sein, zu folgern, daß die festen Phasen des Aluminiumbromids und des Aluminiumjodids aus Molekülgittern bestehen, deren Bausteine

¹⁾ In Tabelle 6 bedeuten z. s. ziemlich schwach, s. schwach, s. s. sehr schwach, b. breit.

Doppelmoleküle sind, die mit den Doppelmolekülen der Flüssigkeit in struktureller Hinsicht identisch sind.

Eine nähere Betrachtung der Tabelle 6 lehrt auch, daß für das Aluminiumchlorid — obwohl im großen und ganzen eine gute Übereinstimmung zwischen den RAMAN-Spektren in den beiden Aggregatzuständen besteht, so daß man nicht daran zweifeln kann, daß man es auch in der festen Phase mit Doppelmolekülen zu tun hat — doch auch Unterschiede vorhanden sind, die merklich größer sind als beim Bromid oder Jodid.

Die Mehrzahl der RAMAN-Frequenzen unterliegt beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase einer ziemlich großen Erniedrigung der Frequenzwerte, die diejenige, die man im allgemeinen bei einem solchen Übergang konstatiert, bei weitem überschreitet. Insbesondere gilt dies für die niedrigen Frequenzen der Substanz, die in diesem Fall um 10 bis 15 % erniedrigt werden.

Ein zweiter Unterschied besteht in der Aufspaltung, die die starke RAMAN-Linie $\Delta\tilde{\nu}$ 340 der Flüssigkeit erfährt. In der festen Phase sind nämlich zwei RAMAN-Linien mit Verschiebungen von 311 bzw. 335 cm^{-1} vorhanden.

Ungeachtet der erwähnten Unterschiede ist die Übereinstimmung zwischen den beiden RAMAN-Spektren doch derart, daß man stark den Eindruck bekommt, daß die Struktur des Moleküls in der Flüssigkeit sich beim Übergang in die feste Phase nicht grundsätzlich ändert. Diese Auffassung steht nicht in jeder Hinsicht mit der von KETELAAR abgeleiteten Kristallstruktur in Einklang¹⁾, aber sie ist mit der von KETELAAR¹⁾ und LASCHKAREW²⁾ angegebenen Anhäufung der Chlorteilchen gut verträglich. Man hat dabei auch nicht die Schwierigkeit, daß die Aluminiumatome sich bis auf 0.64 Å nähern müssen, während der kleinste Radius des Aluminiums (Ion Al^{3+}) 0.57 Å beträgt.

Sucht man sich von der Ursache der genannten Frequenzerniedrigungen ein Bild zu machen, so kann man zwei Annahmen machen:

Erstens: Die Federkräfte zwischen den verschiedenen Atomen des Al_2Cl_6 -Moleküls haben abgenommen, so daß bei gleichbleibender Masse eine Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen auftritt.

¹⁾ J. A. A. KETELAAR, Z. Kristallogr. 90 (1935) 237.

²⁾ W. E. LASCHKAREW, Z. anorg. allg. Chem. 198 (1930) 270.

Zweitens: Die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülen sind für die allgemeine Frequenzabnahme verantwortlich.

Die erste Annahme ist mit dem von BILTZ und Mitarbeitern¹⁾ aus Untersuchungen des elektrischen Leitvermögens der festen und flüssigen Phasen des Aluminiumchlorids bei verschiedenen Temperaturen gezogenen Schluß, daß die feste Phase aus einem Ionenaggregat besteht, schwer zu vereinbaren. Auch ist in diesem Fall nicht einzusehen, daß man überhaupt noch RAMAN-Linien für die feste Phase erhält²⁾. Wohl geht aus den RAMAN-Experimenten hervor, daß die RAMAN-Linien der festen Phase im Vergleich mit denjenigen der flüssigen Phase relativ schwieriger zu erhalten sind, wenn man den größeren technischen Schwierigkeiten im ersten Fall Rechnung trägt. Dies weist darauf hin, daß die Bindung zwischen den Atomen des Al_2Cl_6 in der festen Phase stärker ionogen ist als in der flüssigen Phase, ohne daß jedoch von einem Ionenaggregat die Rede sein kann. Aus den Untersuchungen von BILTZ c. s.¹⁾ und von SMITS und MEYERING³⁾ geht hervor, daß die Volumenabnahme beim Übergang flüssig-fest abnorm groß ist. Das Molekularvolumen der flüssigen Phase ist dabei normal, verglichen mit Bromid und Jodid, so daß die Moleküle im festen Zustand einer sehr dichten Packung unterliegen. Die Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Molekülen, die im Anschluß an die Anschauungen von VAN ARKEL und DE BOER⁴⁾ und von STAVERMAN⁵⁾ hauptsächlich elektrostatischer Natur sind, sind dabei, in Übereinstimmung mit der oben gegebenen zweiten Erklärungsmöglichkeit, für die Abnahme der Schwingungsfrequenzen verantwortlich zu machen. Die starke Anziehung, die die Aluminiumatome eines Al_2Cl_6 -Moleküls z. B. auf die Chloratome des Nachbarmoleküls ausüben können, ist im Erfolg einer scheinbaren Massenvergrößerung dieser Atome gleich, woraus niedrigere Schwingungs-

¹⁾ W. BILTZ und A. VOIGT, Z. anorg. allg. Chem. 126 (1923) 39. W. BILTZ und O. HÜLSMANN, Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932) 371. ²⁾ Die Polarisierbarkeits-

änderung $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q}\right)_0$, die das Molekül im Gleichgewichtszustand erfährt, wenn es eine

Schwingung ausführt, ist ja für die Intensität der zugehörigen RAMAN-Linie bestimmend! Für stark heteropolare Verbindungen ist die genannte Größe sehr klein. ³⁾ A. SMITS und J. L. MEYERING, Z. physik. Chem. (B) 41 (1939) 98.

⁴⁾ A. E. v. ARKEL und J. H. DE BOER, Chemische binding als electrostatisch verschijnself. A. E. v. ARKEL, Chem. Weekbl. 35 (1938) 768. ⁵⁾ A. J. STAVERMAN, Chem. Weekbl. 35 (1938) 772.

frequenzen resultieren. Insbesondere werden Torsionsschwingungen des ganzen Moleküls und Deformationsschwingungen der $AlCl_2$ -Gruppen sich weitgehend beeinflussen lassen, wie es auch in der Praxis gefunden wird.

In Zusammenhang mit den von SMITS für das Aluminiumchlorid gegebenen Komplexitätsbetrachtungen und mit den gefundenen Unterschieden in den RAMAN-Frequenzen der festen und flüssigen Phase haben wir noch untersucht, inwieweit das RAMAN-Spektrum der festen Phase, kurz unterhalb des Tripelpunktes¹⁾, sich von demjenigen bei Zimmertemperatur unterscheidet. Es wurde aber in keinem Fall eine Änderung der Frequenzwerte gefunden, die die Fehlergrenzen überschreitet.

¹⁾ Die Aufnahmetemperaturen betrugen 170° und 180°. Das elektrische Leitvermögen des festen Aluminiumchlorids beginnt bei 175° anzusteigen.

Laboratorium für allgemeine und physikalische Chemie der Univ. Amsterdam.
26. Mai 1941.

Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern.

IV. Mitteilung. Änderung des Feinbaus innerhalb des Systems $P_2O_5 - ZnO^1$.

Von

Ernst Kordes.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 14. 6. 41.)

(Mitteilungen aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität Leipzig Nr. 413.)

Die Kurven der Lichtbrechung und der Dichte der Gläser des Systems $P_2O_5 - ZnO$ zeigen bei 50 Mol-% einen deutlichen Knick. Die Kurve der Molrefraktion der Zinkphosphatgläser verläuft dagegen bis 66 Mol-% ZnO praktisch linear. Aus den genannten Eigenschaften der Gläser wird gefolgert, daß das $ZnO \cdot P_2O_5$ -Glas eine SiO_2 - bzw. cristobalitähnliche Struktur hat, so daß seine Struktur durch die Formel $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ angedeutet werden kann. Unter dieser Annahme lassen sich die gefundenen Kurven der Lichtbrechung und der Dichte der Gläser bis 50 Mol-% ZnO mit großer Näherung und bei höheren ZnO -Gehalten in praktisch vollständiger Übereinstimmung mit den Messungen vermittelst der Ionenradien theoretisch berechnen.

1. Experimentelle Ergebnisse.

In den früheren Veröffentlichungen des Verfassers über den Feinbau von Gläsern wurden die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen einer Anzahl binärer Systeme und die theoretischen Schlußfolgerungen aus diesen Ergebnissen ausführlich behandelt. Hierbei wurden besonders die Molrefraktion und das Molvolumen der Gläser berücksichtigt. Als Fortsetzung dieser Arbeiten sollen nunmehr die am System $P_2O_5 - ZnO$ erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt werden. Sämtliche Gläser wurden im Rhodiumtiegel teils im elektrischen Ofen, teils über dem Teclubrenner bzw. über dem Gasgebläse erschmolzen. Als Ausgangsmaterial diente ZnO pro anal. und $(NH_4)_2HPO_4$ pro anal. (Kahlbaum). Das Schmelzen wurde solange vorgenommen, bis der theoretische Gewichtsverlust durch Verflüchtigung von NH_3 und H_2O quantitativ erreicht bzw. etwas überschritten war. Sämtliche Gläser wurden nach dem Schmelzen analysiert (Zn -Bestimmung durch Titration mit Ferricyankalium). Bei mehr als etwa 65 bis 70 Mol-% P_2O_5 beginnen die Gläser zunehmend

¹⁾ E. KORDES, I. Mitteilung, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939) 1. II. Mitteilung, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 119. III. Mitteilung, Z. physik. Chem. (B) **43** (1939) 173.

hygroskopisch zu werden. Gläser mit über 50 Mol-% P_2O_5 waren meist von kleinen Bläschen durchsetzt. Vollkommen blasenfreie Gläser konnten in diesem Konzentrationsbereich nicht erhalten werden. Zur Dichtebestimmung wurden daher sämtliche Gläser fein gepulvert. Wegen der mit dem P_2O_5 -Gehalt zunehmenden Hygroskopizität und des Blasenreichtums der saueren Gläser konnten die Dichten dieser Gläser nicht ebenso genau erhalten werden wie von den P_2O_5 -ärmeren Mischungen. Daher ist die Streuung der Dichtewerte S in Abb. 1 und der Werte der Molrefraktion MR in Abb. 2 zwischen Null und etwa 45 Mol-% ZnO recht erheblich. Bei weniger als etwa 25 Mol-% ZnO wurde aus obigen Gründen auf eine Bestimmung der Dichte verzichtet.

Die Bestimmung der Lichtbrechung n_D wurde an geschliffenen Prismen nach der Methode der Minimalablenkung vorgenommen. Als Lichtquelle diente hierbei eine Natriumglühlampe der Osramgesellschaft. Die Genauigkeit der Bestimmung der Lichtbrechung beträgt einige Einheiten der vierten Dezimale.

In Tabelle 1 und in den Abb. 1 und 2 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Dichte S bzw. des Molvolumens MV , der Lichtbrechung n_D und der Molrefraktion MR der Gläser des Systems P_2O_5 — ZnO zusammengestellt.

Tabelle 1. System P_2O_5 — ZnO im glasigen Zustand (experimentelle Ergebnisse).

ZnO		n_D	S_{20}^{40}	MV	$MR_{(Glas)}$	$MR_{ZnO}^{1)}$
Gew.-%	Mol.-%					
0·0	0·00	1·503 ²⁾	2·243	63·0 ³⁾	18·65 ⁴⁾	—
13·5	21·40	1·5270	—	—	—	—
16·4	25·45	1·5275	2·541	49·795	15·32	5·568
19·0	29·04	1·5312	2·608	47·692	14·76	5·259
22·1	33·11	1·5365	2·644	46·110	14·39	5·778
23·8	35·27	1·5284	2·645	45·596	14·08	5·603
24·0	35·52	1·5330	2·654	45·375	14·05	5·791
26·7	38·85	1·5326	2·720	43·547	14·51	5·413
28·3	40·78	1·5321	2·768	42·365	13·13	5·113
33·4	46·67	1·5262	2·796	40·660	13·48	5·441
34·5	47·88	1·5210	2·801	40·318	12·27	5·341
36·2	49·72	1·5190	2·817	39·695	12·05	5·372
37·7	51·35	1·5278	2·882	38·465	12·84	5·388
41·5	55·31	1·5466	3·019	35·927	11·39	5·523
46·5	60·26	1·5773	3·261	32·342	11·72	5·493
50·2	63·75	1·5988	3·470	29·779	10·17	5·349
51·4	64·85	1·6063	3·499	29·340	10·12	5·499

¹⁾ Scheinbare Molrefraktion des ZnO im Glas.
 loc. cit., S. 19. ³⁾ Vgl. II. Mitteilung, loc. cit., S. 144.
 loc. cit., S. 26.

²⁾ Vgl. I. Mitteilung,
 loc. cit., S. 19.

⁴⁾ Vgl. I. Mitteilung,

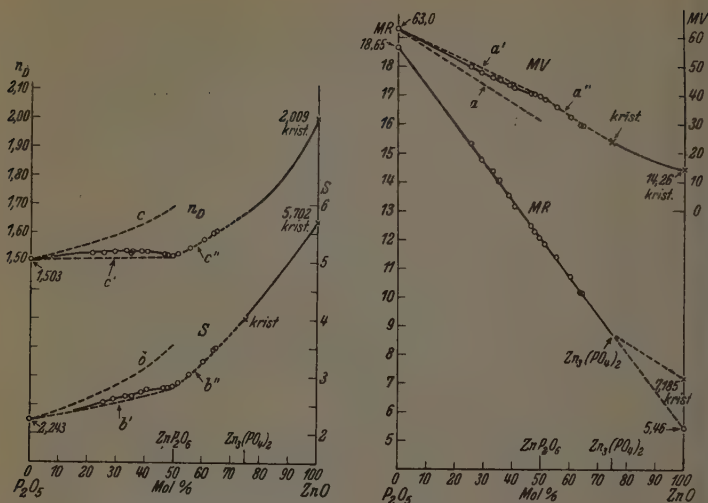


Abb. 1 und 2. Brechungsindex n_D , Dichte S , Molekularvolumen MV und Molekularrefraktion der P_2O_5 — ZnO -Gläser. Wegen der punktierten Kurve a, a', b, b', b'', c, c' siehe unten S. 205 und 210.

Bei sämtlichen bisher bekannten Systemen ändern sich die Lichtbrechung und die Dichte bzw. das Volumen der Gläser längs gleichmäßig verlaufenden Kurven, die keinerlei Knicke oder Diskontinuitäten zeigen. Bei den Gläsern des Systems P_2O_5 — ZnO wurde erstmalig eine deutliche Abweichung von dieser Erfahrung gefunden. Sowohl die Kurve der Lichtbrechung als auch die der Dichte (Abb. 1) bzw. die der Molvolumina (Abb. 2) zeigen bei 50 Mol-% ZnO einen scharfen Knick. Die Kurve der Lichtbrechung hat außerdem bei etwa 35 Mol-% ZnO ein flaches, aber immerhin deutlich erkennbares Maximum. Im Gegensatz zu diesen Kurven verläuft die Kurve der Molrefraktion dieser Gläser ganz gleichmäßig; die Meßwerte der Molrefraktion passen sich innerhalb des gemessenen Konzentrationsbereiches, also praktisch bis zur Zusammensetzung des Pyrophosphats $Zn_2P_2O_7$ sehr gut einer Geraden an. Die gefundenen Molrefraktionen ergeben nach der Gleichung:

$$MR_{ZnO} = \frac{MR_{Glas} - x_{P_2O_5} \cdot MR_{P_2O_5}}{x_{ZnO}}, \quad (1)$$

wenn x den jeweiligen Molenbruch (Mol-%:100) der oxydischen Komponenten bedeutet, als Mittelwert für ZnO eine scheinbare Molrefraktion (Refraktionsinkrement) in diesen Gläsern von $5'46 \pm 0'05 \text{ cm}^3$. Ebenso wie im System P_2O_5-PbO ¹⁾ beobachten wir also auch bei diesen Phosphatgläsern konstante Refraktionsinkremente beider oxydischen Komponenten bzw. der die Gläser aufbauenden Ionen. Wie wir weiter unten sehen werden, ist die Ursache für dieses anormale Verhalten bei beiden Glassystemen jedoch nicht dieselbe. Während aber die scheinbare Molrefraktion des PbO in den Phosphatgläsern praktisch mit der Summe der Refraktionen des freien Pb^{2+} -Ions und des O^{2-} -Ions im reinen P_2O_5 -Glas übereinstimmt, ist dies im System P_2O_5-ZnO nicht der Fall. Die scheinbare Molrefraktion von ZnO ist hier $5'46$, während die Summe der Refraktionen von freiem Zn^{2+} und der O^{2-} -Atome im reinen P_2O_5 -Glas $0'65 + 3'70$ ²⁾ = $4'35$ beträgt. Die Molrefraktion von kristallisiertem ZnO ist $7'185$ ³⁾.

2. Berechnung der Molvolumina der Zinkphosphatgläser unter Annahme einer gewöhnlichen Glasstruktur.

In der II. Mitteilung waren vom Verfasser für Borat-, Silicat- und Phosphatgläser allgemeingültige Gleichungen zur Berechnung der Molvolumina saurer binärer Gläser angegeben worden. Diese Gleichungen waren unter Zugrundelegung der von W. J. ZACHARIASEN⁴⁾ aufgestellten und von B. E. WARREN⁵⁾ röntgenographisch bestätigten „Struktur“ von Silicat- und Boratgläsern abgeleitet worden.

Bei den Borat-, Silicat- und Phosphatgläsern erfolgt der Einbau des basischen Oxyds nach ZACHARIASEN derart, daß die Sauerstoffbrücke zwischen zwei Sauerstoff-Dreiecken (Boratgläser) bzw. -Tetraedern (Silicat- und Phosphatgläser) an irgendeiner Stelle durch Anlagerung des O -Atoms des basischen Oxyds an ein O -Dreieck bzw. Tetraeder gesprengt wird. Das basische Kation wird hierbei in eine der im Sauerstoffgerüst des Glases reichlich vorhandenen freien Hohlräume eingelagert. Während die B -Atome in den Boratgläsern in erster Linie von jeweils drei Sauerstoffatomen und nur in gewissen

¹⁾ I. Mitteilung, loc. cit.

²⁾ Siehe weiter unten.

³⁾ I. Mitteilung,

loc. cit., S. 7. ⁴⁾ W. J. ZACHARIASEN, J. Amer. chem. Soc. 54 (1932) 54.

⁵⁾ B. E. WARREN, Z. Kristallogr. 86 (1933) 349. B. E. WARREN, H. CRUTTER und O. MORNINGSTAR, J. Amer. ceram. Soc. 19 (1936) 204.

Konzentrationsbereichen mitunter auch tetraëdrisch von vier O -Atomen umgeben sind, besteht das Sauerstoffgerüst der Silicat- und Phosphatgläser ebenso wie in kristallisierten Verbindungen stets aus SiO_4 - bzw. PO_4 -Tetraedern. Die basischen Kationen werden bei diesen Gläsern in den Hohlräumen von mehr als vier O^{2-} -Atomen umgeben.

Die in der II. Mitteilung¹⁾ für saure Phosphatgläser abgeleitete Gleichung zur Berechnung der Molvolumina lautete im allgemeinen Fall:

$$(MV)_{\text{Glas}} = (MV)_{P_2O_5\text{-Glas}} \cdot \frac{2x_{P_2O_5} + 1}{3} \cdot \frac{[\sum r^3(O^P, O^P, M, M)]_{\text{Glas}}}{[3r^3(O^P)]_{P_2O_5\text{-Glas}}} \quad (2)$$

Hier bedeutet x den Molenbruch, r den Ionenradius, O^P die nur an P , O^P, M die zugleich an P und an ein basisches Kation M gebundenen Sauerstoffatome. Der letzte Quotient auf der rechten Seite obiger Gleichung (2) stellt demnach das Verhältnis dar der Summe der Volumina aller Ionen im Glase (unter Berücksichtigung der molaren Zusammensetzung!) zur Summe der Volumina der maßgebenden O -Atome (3 statt 5) im reinen P_2O_5 -Glas.

In dieser Gleichung wird also berücksichtigt, daß in Phosphatgläsern ebenso wie in reinem P_2O_5 -Glas ein O^{2-} -Ion je P^{5+} -Atom nicht gleichzeitig zwei, sondern nur einem einzigen PO_4 -Tetraeder angehört. Dieses O^{2-} -Atom ist mit beiden Valenzen an nur ein P -Atom gebunden. Die Struktur des reinen P_2O_5 -Glases ist in Abb. 3 schematisch wiedergegeben.

Die an P^{5+} doppelt gebundenen O -Atome sind gewissermaßen in Hohlräumen untergebracht und üben daher bei der Berechnung nach Gleichung (2) keinen Einfluß auf das Volumen des Glases aus.

Die Anwendung der Gleichung (2) auf das System P_2O_5 — PbO in der II. Mitteilung¹⁾ ergab ausgezeichnete Übereinstimmung mit den gemessenen Molvolumina. Berechnet man in derselben Weise auch für die sauren Zinkphosphatgläser die Molvolumina bzw. Dichten, so erhält man Kurven, die von den gemessenen Werten sehr stark abweichen (Abb. 1, Kurve b und Abb. 2, Kurve a). Die gefundenen Dichten sind erheblich niedriger als mit Gleichung (2) berechnet wird. Bei dieser Berechnung wurden folgende Ionenradien benutzt.

1. $r_{O^P} = 1.14 \text{ \AA}$. Dies ist der Radius der an zwei P^{5+} -Atome gebundenen O^{2-} -Atome. Der Wert ist aus dem System P_2O_5 — PbO (II. Mitteilung, S. 146) übernommen.

¹⁾ Loc. cit.

2. $r_{Zn^{2+}} = 0.72 \text{ \AA}$). Mit dem von V. M. GOLDSCHMIDT angegebenen empirischen Ionenradius von Zn^{2+} (0.83 \AA) erhält man nahezu dieselben Volumenwerte.

3. $r_{O^{P, Zn}} = 1.20 \text{ \AA}$. Dies ist der Ionenradius der an ein P^{5+} - und zugleich an ein Zn^{2+} -Atom gebundenen O^{2-} -Atome. Die Größe dieses Ionenradius wurde auf folgende Weise ermittelt. Die scheinbare Molrefraktion, also das Refraktionsinkrement, von ZnO in dieser Glasreihe ist praktisch konstant und hat den Wert 5.46 (siehe oben). Aus dieser Refraktion von ZnO erhalten wir auf folgende Weise den scheinbaren Ionenradius des Sauerstoffes: Zwischen der Refraktion und dem Radius der Ionen besteht, wie vom Verfasser seinerzeit gezeigt worden ist²⁾, die empirische Beziehung:

$$\left(\sqrt[3]{\frac{MR}{0.603}} \right)^{2/3} = K \cdot r \cdot z^{2/\nu - 1}. \quad (3)$$

Hier bedeutet MR die Ionenrefraktion, r den Wirkungsradius und z die Wertigkeit des Ions, ν den BORNschen Abstoßungsexponenten. Der Proportionalitätsfaktor K hat bei allen edelgasähnlichen Ionen, also auch bei O^{2-} , den Wert 1.00 , bei den edelgasunähnlichen Ionen, wie z. B. Zn^{2+} den Wert 1.19 .

Für O^{2-} ist $\nu = 7.25$, für Zn^{2+} 9.14^3). Dem Ionenradius von Zn^{2+} 0.72 \AA entspricht nach Gleichung (3) eine Ionenrefraktion von 0.65 cm^3 . Zieht man diesen Wert von der scheinbaren Molrefraktion von ZnO im Glase ab, so erhält man für die scheinbare Ionenrefraktion des Sauerstoffes im gelösten ZnO $MR_{O^{2-}} = 5.46 - 0.65 = 4.81 \text{ cm}^3$.

Diese Ionenrefraktion ergibt wiederum nach Gleichung (3) für den Ionenradius dieser Sauerstoffatome den Wert 1.26 \AA . Beim Einbau von ZnO in das Phosphatglas sind [bis zu der Zusammensetzung des Orthophosphats $Zn_3(PO_4)_2$] stets zwei O^{2-} -Atome je Zn -Atom vorhanden, die gleichzeitig an Zn und an P gebunden sind. Der Radius dieser $O^{P, Zn}$ -Atome, die gleichzeitig der polarisierenden Wirkung von einem P^{5+} - und einem Zn^{2+} -Atom unterliegen, wird vermutlich etwa dem Mittelwert von r_{O^P} und $r_{O^{Zn}}$ entsprechen. Somit erhalten wir für den Radius der $O^{P, Zn}$ -Atome den angenäherten Wert $(1.14 + 1.26) : 2 = 1.20 \text{ \AA}$.

Benutzt man die nach Gleichung (2) berechneten Molvolumina und die konstanten Refraktionsinkremente von P_2O_5 (18.65) und

¹⁾ E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 91. ²⁾ E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 249. ³⁾ E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 91.

ZnO (5'46), so kann man für die P_2O_5 -reicheren Gläser mit Hilfe der Gleichung von LORENZ-LORENTZ:

$$MR = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot MV,$$

auch die Lichtbrechung n angenähert berechnen. Wie man aus Abb. 1 (Kurve c) erkennt, erhält man bei dieser Berechnung entsprechend den zu niedrigen Molvolumina viel zu hohe Werte der Lichtbrechung.

Aus der Tatsache, daß die Gleichung (2) sich auf die Gläser des Systems P_2O_5-ZnO nicht anwenden läßt, darf gefolgert werden, daß die Struktur dieser Gläser von derjenigen der sonst üblichen Gläser offenbar abweicht.

3. Die Struktur des Glases der Zusammensetzung $ZnO \cdot P_2O_5$.

Die oben besprochene Abweichung der berechneten Werte der Molvolumina und der Lichtbrechung von den experimentellen Ergebnissen und besonders der überraschende Knick auf den gemessenen Kurven der Lichtbrechung und der Dichte dienten als Ausgangspunkt zur Aufklärung der Struktur dieser Gläser.

Nach der oben erwähnten Theorie von ZACHARIASEN und WARREN hat das SiO_2 -Glas etwa die in der schematischen Abb. 5 wiedergegebene Struktur. Das reine P_2O_5 -Glas dürfte entsprechend etwa die in der schematischen Abb. 3 dargestellte Struktur haben. Diese Abbildungen sind nicht nur als schematische Wiedergaben gedacht, sondern geben auch zugleich die Glasstruktur erheblich idealisiert wieder, indem die Atome hier streng periodisch geordnet dargestellt sind, was bei den Gläsern in so hohem Maße nicht zutrifft.

Beide Gläser bestehen aus einem Gerüst von Sauerstofftetraedern. Während sich aber beim SiO_2 -Glas im Zentrum eines jeden O^{2-} -Tetraeders ein Si^{4+} -Atom befindet, sind im P_2O_5 -Glas auch O^{2-} -Tetraeder vorhanden, die in ihrem Zentrum kein Kation enthalten. Diese Tetraeder werden von den in Abb. 3 voll ausgefüllten, nur an ein P-Atom gebundenen O^{2-} -Atomen gebildet.

Der gesamte Packungszustand der O^{2-} -Atome dürfte demnach im SiO_2 -Glas und im P_2O_5 -Glas sehr ähnlich sein. Dies wird durch die ähnlichen Molvolumina beider Gläser bestätigt (Tabelle 2).

Bezieht man das Molvolumen des P_2O_5 -Glases auf zwei Sauerstoffatome statt auf fünf, so ist das Molvolumen dieses Glases nur wenig geringer als das von SiO_2 -Glas. Die Packungsdichte der O-Atome im P_2O_5 -Glas kommt am nächsten derjenigen im Cristobalit.

Tabelle 2. Molvolumina SiO_2 -ähnlicher Strukturen.

	Molvolumen		Beobachter
	entsprechend der Formel	bezogen auf zwei O-Atome	
SiO_2 { Glas	27·25	27·25	SOSMAN ¹⁾
Cristobalit	25·86	25·86	
Quarz	22·69	22·69	
P_2O_5 -Glas	63·0	25·20	KORDES
$\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Glas	79·23	26·41	KORDES

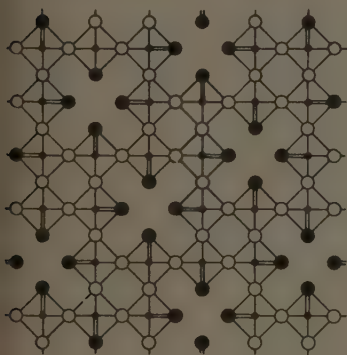


Abb. 3.

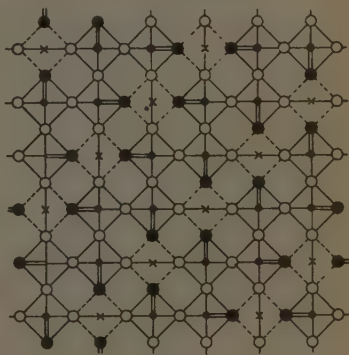


Abb. 4.

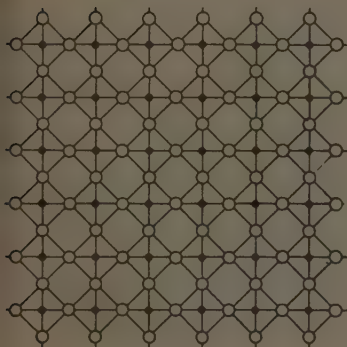


Abb. 5.

Abb. 3. Struktur von P_2O_5 schematisch.
 ● P^{5+} -Atome. ○ an zwei P^{5+} -Atome
 gebundene O^{2-} -Atome. ● an ein P^{5+} -
 Atom doppelt gebundene O^{2-} -Atome.

Abb. 4. Struktur von $\text{ZnP}_2\text{O}_6 = \text{ZnO}_2$
 · 2PO_2 schematisch. ● P^{5+} -Atome.
 × Zn^{2+} -Atome. ○ an zwei Kationen
 gebundene O^{2-} -Atome. ● an ein P^{5+} -
 Atom doppelt gebundene O^{2-} -Atome.

Abb. 5. Struktur von SiO_2 schematisch.
 ● Si^{4+} -Atome. ○ O^{2-} -Atome.

¹⁾ R. B. SOSMAN, The properties
 of silica. Neuyork 1927.

Setzt man das Molvolumen dieser Gläser in Analogie zu dem von J. BISCOE und B. E. WARREN bei den Gläsern des Systems $B_2O_3-Na_2O$ eingeschlagenen Weg¹⁾ proportional dem Abstand zwischen Kation und Sauerstoffatom, so erhält man unter Zugrundelegung des Molvolumens von Cristobalit mit dem Abstand $Si-O = 1.60 \text{ \AA}$ (nach WARREN) folgende Beziehung:

$$(MV)_{\text{Glas}} = 25.86 \frac{(K-O^2)}{1.60}, \quad (4)$$

wenn $(K-O^{2-})$ den Abstand Kation—Sauerstoffatom in dem betreffenden Glas bedeutet.

Die Molrefraktion des P_2O_5 -Glasses beträgt 18.65 cm^3 ²⁾. Nach Abzug der Molrefraktion der beiden P^{5+} -Atome ($2 \cdot 0.07 \text{ cm}^3$)³⁾ erhalten wir für die mittlere Molrefraktion der O^{2-} -Atome im P_2O_5 -Glas den Wert 3.70 . Mit Gleichung (3) ergibt die Molrefraktion 3.70 cm^3 für diese Sauerstoffatome einen mittleren Ionenradius von 1.195 \AA . Mit dem bekannten Ionenradius von P^{5+} (0.36 \AA)⁴⁾ erhalten wir demnach für den $P-O$ -Abstand im P_2O_5 -Glas den Wert 1.555 \AA . Setzt man diesen Zahlenwert in die Gleichung (4) ein, so ergibt sich das Molvolumen des P_2O_5 -Glasses, bezogen auf zwei Sauerstoffatome zu 25.14 cm^3 . Gefunden wurde 25.2 cm^3 . Die Übereinstimmung ist demnach sehr gut. In kristallisierten Phosphaten wurde der Abstand $P-O$ röntgenographisch zu 1.50 bis 1.60 \AA gefunden. Der mit Hilfe der Molrefraktion und der Gleichung (3) berechnete $P-O$ -Abstand im P_2O_5 -Glas fügt sich also gut in diesen Abstandsbereich ein. Die gute Übereinstimmung zwischen den gefundenen und nach Gleichung (4) berechneten Molvolumen des P_2O_5 -Glasses macht höchst wahrscheinlich, daß die Struktur des P_2O_5 -Glasses sehr ähnlich der von Cristobalit ist.

Wie aus Tabelle 2 zu erkennen ist, weicht das Volumen des Zinkmetaphosphatglasses, wenn man es auf zwei Sauerstoffatome bezieht, ebenfalls nur wenig vom Molvolumen des Cristobalits ab. Der höhere Wert beim Zinkphosphatglas (26.41) gegenüber dem entsprechenden Wert beim Cristobalit (25.86) erklärt sich zwanglos aus dem Gehalt an den größeren Zn^{2+} -Ionen im Phosphatglas. Formelmäßig kann man die Zusammensetzung dieses Glasses statt ZnP_2O_6 auch M_3O_6 bzw. MO_2 schreiben. Da Zn^{2+} in zahlreichen Verbindungen,

¹⁾ J. BISCOE und B. E. WARREN, J. Amer. ceram. Soc. **21** (1938) 287.

²⁾ I. Mitteilung, loc. cit., S. 26. ³⁾ K. FAJANS, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 103.

⁴⁾ E. KORDS, Z. physik. Chem. (B) **48** (1940) 91.

wie auch z. B. im Willemit Zn_2SiO_4 , gegenüber O^{2-} -Atomen auch die Koordinationszahl 4 zu betätigen vermag, so liegt der Verdacht nahe, daß dies auch im Zinkmetaphosphatglas der Fall ist. Dann würden im Glas aus 50 Mol-% P_2O_5 und 50 Mol-% ZnO sowohl die P^{5+} als auch die Zn^{2+} -Atome tetraedrisch von vier O^{2-} -Atomen umgeben sein. Man könnte dann die Struktur dieses Glases durch die Formel $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ andeuten und das Glas als Mischung zweier SiO_2 -ähnlicher Glaskomponenten „ ZnO_2 “ und „ PO_2 “ auffassen.

Für diese beiden hypothetischen Komponenten können das Molvolumen und die Molrefraktion, demnach auch S und n vermittelt der Ionenradien angenähert berechnet werden. Der Abstand $Zn-O$ bei Steinsalzstruktur mit der Koordinationszahl 6 ist, wenn keine zusätzlichen Deformationen auftreten, gleich der Summe der Ionenradien¹⁾:

$$(Zn-O)_{KZ=6} = 0.72 + 1.35 = 2.07 \text{ \AA.}$$

Beim Übergang zur Koordinationszahl 4 verkleinert sich dieser Abstand bei kristallisierten Verbindungen nach V. M. GOLDSCHMIDT²⁾ um 5 bis 8%. Hier sei eine Verminderung von 6% angenommen³⁾.

Da das Zn^{2+} -Atom als edelgasunähnliches Kation merklich deformierbar ist, sei ferner angenommen, daß sich die Abstandsverminderung um 6% auf beide Ionenarten gleichmäßig verteilt. Wir erhalten dann:

$$Zn^{2+} r = 0.72 - 0.043 = 0.677 \text{ \AA}$$

$$O^{2-} r = 1.35 - 0.081 = 1.269 \text{ \AA}$$

$$\text{Abstand } (ZnO)_{KZ=4} = 1.946 \text{ \AA.}$$

Setzen wir den Atomabstand $(Zn-O) = 1.946 \text{ \AA}$ in Gleichung (4) ein, so berechnen wir für ein SiO_2 -ähnliches Glas der hypothetischen Zusammensetzung „ ZnO_2 “ ein Molvolumen von 31.46 cm^3 .

Im P_2O_5 -Glas ist der Abstand $P-O$, wenn man nur die hier in Frage kommenden gleichzeitig zwei PO_4 -Tetraedern angehörenden O^{2-} -Atome berücksichtigt, $0.36 + 1.14$ ⁴⁾ $= 1.50 \text{ \AA}$. Hieraus folgt nach Gleichung (4) für ein SiO_2 -ähnliches Glas der hypothetischen Zusammensetzung „ PO_2 “ ein Molvolumen von 24.25 cm^3 .

1) E. KORDES, Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 91. 2) V. M. GOLDSCHMIDT, Fortschr. Mineral. 15 (1931) 73. 3) Es wurde die verhältnismäßig kleine Abstandsverminderung von 6% angenommen, weil in diesem Fall nur die Zn -Atome von 4 Anionen umgeben sind, die O -Atome dagegen von 2 Zn -Atomen. 4) Siehe oben.

Faßt man das Glas der Zusammensetzung $ZnO \cdot P_2O_5$, wie oben erwähnt, als Mischung der beiden „Glaskomponenten“ $ZnO_2 + 2 PO_2$ auf, so erhält man, sofern beim Mischen keine Volumänderung erfolgt, für das $ZnO \cdot P_2O_5$ -Glas ein Molvolumen von $31 \cdot 46 + 2 \cdot 24 \cdot 25 = 79 \cdot 96 \text{ cm}^3$. Dies ergibt für ein Mol der „Oxydmischung“ $MV = 39 \cdot 98 \text{ cm}^3$ oder bezogen auf zwei Sauerstoffatome $MV = 26 \cdot 65 \text{ cm}^3$. Gefunden wurde (vgl. Tabelle 2) für das Glas mit 50 Mol-% P_2O_5 $79 \cdot 23$ bzw. $26 \cdot 41 \text{ cm}^3$. Das berechnete Molvolumen ergibt mit dem Molgewicht von $ZnO \cdot P_2O_5$ ($= 223 \cdot 34$) für die Dichte dieses Glases den Wert $S = 2 \cdot 79$. Gefunden wurde $2 \cdot 81$. Die Übereinstimmung ist also gut.

Die Ionenradien von Zn^{2+} und O^{2-} im „ ZnO_2 “-Glas sind (siehe oben) $0 \cdot 677$ bzw. $1 \cdot 269 \text{ \AA}$. Diese Ionenradien ergeben mit Gleichung (3) folgende Molrefraktion des gelösten ZnO :

$$\begin{array}{rcl} Zn^{2+} & 0 \cdot 49 \text{ cm}^3 \\ O^{2-} & 4 \cdot 78 \text{ „} \\ \hline MR_{ZnO} & 5 \cdot 27 \text{ cm}^3 \end{array}$$

Die scheinbare Molrefraktion von ZnO im $ZnO \cdot P_2O_5$ -Glas berechnet sich hiernach aus den Ionenradien zu $5 \cdot 27$ (gefunden $5 \cdot 46$).

Zusammen mit der bekannten Molrefraktion des P_2O_5 -Glases ($18 \cdot 65 \text{ cm}^3$) berechnen wir also aus den Ionenradien für das $ZnO \cdot P_2O_5$ -Glas bezogen auf ein Mol der Oxydmischung

$$MR = -\frac{18 \cdot 65 + 5 \cdot 27}{2} = 11 \cdot 96 \text{ cm}^3$$

(gefunden $12 \cdot 05$). Die Werte $MV = 39 \cdot 98$ und $MR = 11 \cdot 96$ ergeben, eingesetzt in die bekannte Gleichung von LORENZ-LORENTZ für das $ZnO \cdot P_2O_5$ -Glas $n = 1 \cdot 512$, während $n = 1 \cdot 518$ gefunden wurde. In Tabelle 3 sind die für das Glas mit 50 Mol-% P_2O_5 und 50 Mol-% ZnO aus den Ionenradien berechneten und die beobachteten Daten nochmals zusammenfassend einander gegenübergestellt:

Tabelle 3. Eigenschaften des $ZnO \cdot P_2O_5$ -Glases.

	gef.	ber.
MV für 1 Mol der Oxyde	39·6	39·98
S	2·81	2·79
$(MR)_{\text{Glas}}$	12·05	11·96
$MR_{ZnO \text{ gelöst}}$	5·46	5·27
n_D	1·518	1·512

Die Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung ist mithin sehr gut. Hiernach ist wohl sehr wahrscheinlich gemacht, daß das Glas der Zusammensetzung $ZnO \cdot P_2O_5$ tatsächlich eine SiO_2 - bzw. cristobalitähnliche Struktur besitzt und formelmäßig etwa als $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ wiedergegeben werden kann.

4. Glasmischungen mit null bis 50 Mol-% ZnO .

Die Gläser mit einer Zusammensetzung von null bis 50 Mol-% ZnO muß man somit als Mischungen des P_2O_5 -Glasses mit einem Glas $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ auffassen.

Beide Strukturkomponenten dieser Glasmischungen, also sowohl P_2O_5 als auch $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ haben nach obigen Ausführungen offenbar SiO_2 -ähnliche Struktur. Würden sich die beiden Strukturkomponenten ohne Volumenänderung mischen, so müßten wir für die Volumina der Mischungen in Abb. 2 die gestrichelte Gerade a' erhalten. Wir erkennen aus der Abb. 2, daß beim Mischen dieser beiden Komponenten in Wirklichkeit eine geringe Kontraktion erfolgt, etwa ähnlich wie im System $B_2O_3-SiO_2$ ¹⁾. Die berechneten additiven Volumenwerte ergeben für die Dichten (Abb. 1) die gestrichelte Kurve b' , die den gefundenen Dichtewerten bereits recht nahe kommt, während die bei Einlagerung der Zn^{2+} -Ionen nach Gleichung (2) berechneten Dichtewerte eine bedeutend stärkere Zunahme der Dichte dieser Gläser mit dem ZnO -Gehalt ergaben (Kurve b).

Additivität der Molvolumina (Kurve a in Abb. 2) und Additivität der Molrefraktionen der Glaskomponenten P_2O_5 und $ZnO_2 \cdot PO_2$ ergeben zusammen für die Lichtbrechung dieser Mischungen die gestrichelte Kurve c' in Abb. 1.

Die Abweichung der auf diese Weise berechneten gestrichelten Kurven b' und c' (Abb. 1) von den beobachteten Werten ist nur bedingt durch die in Wirklichkeit nicht streng additiven Molvolumina der Glasmischungen von P_2O_5 mit $ZnO_2 \cdot PO_2$ (Abb. 2).

5. Die Glasmischungen mit mehr als 50 Mol-% ZnO .

Aus dem bisherigen ergibt sich auch zwanglos die Erklärung für die Knicke auf den gefundenen Kurven der Dichte bzw. Molvolumina und der Lichtbrechung. Von null bis 50 Mol-% ZnO haben wir Mischungen der Komponenten P_2O_5 und $ZnO_2 \cdot PO_2$, in denen

¹⁾ A. COUSEN und W. E. S. TURNER, zitiert bei E. KORDS, III. Mitteilung, loc. cit., S. 174.

die Zn -Ionen im idealen Grenzfall alle nur tetraedrisch von je vier Sauerstoffatomen umgeben sind. Hier vertreten die Zn -Atome mithin strukturell P^{5+} -Atome. Diese Glasmischungen sind vielleicht vergleichbar mit den im kristallisierten Zustand so verbreiteten Substitutionsmischkristallen. Die Glasmischung mit 50 Mol-% ZnO würde bei dieser Betrachtungsweise gewissermaßen einem gesättigten Mischkristall entsprechen, indem bei dieser Zn -Konzentration gerade sämtliche Sauerstofftetraeder im Zentrum mit Kationen (P^{5+} bzw. Zn^{2+}) besetzt worden sind.

Die Glasmischungen von $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ mit überschüssigem ZnO müssen sich dagegen nach den bisherigen Ausführungen strukturell von den sauren Zinkphosphatgläsern erheblich unterscheiden. Diese basischen Gläser mit mehr als 50 Mol-% ZnO wird man vergleichen können mit den sauren Gläsern eines Systems $SiO_2 - MO$, in dem MO ein basisches Oxyd bedeutet. Bei solchen Gläsern befinden sich die basischen Kationen M^{2+} nach ZACHARIASEN in den Hohlräumen des locker gebauten $Si-O$ -Gerüsts und werden im allgemeinen von mehr als vier O -Atomen umgeben. Ähnlich dürfte der Aufbau der basischen Zinkphosphatgläser sein. Bis 50 Mol-% ZnO werden die Zn -Atome in der Weise in das Sauerstoffgerüst eingebaut, daß sie mehr oder weniger den P^{5+} -Atomen gleichwertige Positionen einnehmen. Die überschüssigen Zn -Atome, die bei einem höheren Gehalt als 50 Mol-% ZnO noch im Glas gelöst werden, dürften dagegen im letzteren wohl ähnlich in den Hohlräumen des $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ -Grundglases eingelagert werden, wie die basischen Kationen in üblichen sauren Gläsern eines Systems $SiO_2 - MO$.

Will man also die Volumina der Gläser mit mehr als 50 Mol-% ZnO berechnen, so muß man sich diese Gläser als aus den beiden Strukturkomponenten $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ und ZnO aufgebaut denken, wobei $ZnO \cdot P_2O_5$ bzw. $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ bei der Konzentrationsangabe drei Molekülen SiO_2 gleichzusetzen ist. Hier muß bei Einlagerung der hinzukommenden Zn -Atome des freien ZnO die in der II. Mitteilung für Silicatesysteme abgeleitete allgemeingültige Gleichung:

$$(MV)_{\text{Glas}} = (MV)_{SiO_2\text{-Glas}} \cdot \frac{x SiO_2 + 1}{2} \cdot \frac{[\sum r^3(O^{Si}, O^{SiM}, M)]_{\text{Glas}}}{[2 r^3(O^{Si})]_{SiO_2\text{-Glas}}} \quad (6)$$

im Prinzip anwendbar sein. Die Rolle des SiO_2 -Glases übernimmt hier die Strukturkomponente $ZnO \cdot P_2O_5$ bzw. $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$, so daß die Zn - und P -Atome dieser Komponente als Ersatz für Si zu denken sind. Es sind dann diejenigen Sauerstoffatome, die entsprechend den

O^{Si} -Atomen Sauerstoffbrücken zwischen zwei PO_4 - oder einem PO_4 - und einem ZnO_4 -Tetraeder bilden, zu unterscheiden von solchen Sauerstoffatomen, die nur an ein O -Tetraeder und zugleich auch an ein eingelagertes Zn -Atom gebunden sind (entsprechend den $O^{Si, M}$ -Atomen). Von den in extrembasischen Mischungen noch hinzukommenden O^M -Atomen, die nur an die eingelagerten M -Atome gebunden sind¹⁾, soll hier abgesehen werden, da solche ZnO -reiche Gläser nicht mehr glasig erhalten werden können.

Wir wollen nunmehr an Hand der Gleichung (6) die Molvolumina der Gläser mit mehr als 50 Mol-% ZnO berechnen. Hierzu müssen wir das entsprechende Molvolumen des $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ -Glases, bezogen auf zwei Sauerstoffatome, einsetzen. Gefunden wurde für dieses Glas mit 50 Mol-% ZnO der Wert 26.41 cm^3 (vgl. Tabelle 2), berechnet wurde dagegen mit Hilfe der Ionenradien (vgl. S. 204) 26.65 cm^3 . Die für Gleichung (6) in Frage kommenden Ionenradien sind insgesamt folgende:

1. Für die den O^{Si} -Atomen entsprechenden Brückensauerstoffatome des aus PO_4 - und ZnO_4 -Tetraedern bestehenden Gerüsts erhalten wir den mittleren Ionenradius auf folgende Weise:

Die O -Atome des hypothetischen PO_2 -Glases hatten (vgl. den vorherigen Abschnitt) den Radius 1.14 \AA . Die O -Atome im hypothetischen ZnO_2 -Glas den Radius 1.269 \AA . Beachten wir, daß im $ZnO \cdot P_2O_5$ -Glas entsprechend der Formel $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ doppelt soviel O^P -Atome als O^{Zn} -Atome vorhanden sind, so beträgt der mittlere Radius der O -Atome in diesem Glase 1.183 \AA .

2. Die den $O^{Si, M}$ entsprechenden O -Atome der O -Tetraeder, die zugleich an ein überschüssiges eingelagertes Zn -Atom gebunden sind, werden einen Ionenradius haben, dessen Größe zwischen den Radien der O -Atome im ZnO und im $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ -Glas liegt. Wegen der praktisch konstanten scheinbaren Molrefraktion des ZnO in diesen Gläsern (5.46) darf angenommen werden, daß das im $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ -Glas gelöste überschüssige ZnO mit konstanten O - und Zn -Radien am Glasvolumen teilnimmt.

Der mittlere Ionenradius im $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ -Glas beträgt nach 1. 1.183 \AA . Der O -Radius im gelösten ZnO beträgt auf Grund seiner scheinbaren Molrefraktion 1.260 \AA (vgl. 2. Abschnitt) bis etwa 1.269 \AA (vgl. 3. Abschnitt), je nachdem wie man die Polarisation und die

¹⁾ E. KORDES, I. Mitteilung, loc. cit., S. 23.

Koordinationszahl bei der Berechnung der Radiengröße berücksichtigt.

Die Werte 1.183 \AA und 1.269 \AA geben angenähert die Grenzwerte für den Radius der den $O^{Si, M}$ entsprechenden Sauerstoffatome dieser Gläser an. Wir bilden den Mittelwert und erhalten für den Radius der Sauerstoffatome, deren eine Valenz von den eingelagerten Zn -Atomen abgesättigt wird, den angenäherten Wert $r = 1.226 \text{ \AA}$.

3. Der Ionenradius von Zn bei $KZ=6$ ist 0.72 \AA , bei $KZ=4$ 0.677 \AA (vgl. 3. Abschnitt). Die überschüssigen eingelagerten Zn -Atome dürften daher einen Radius haben, der dem Mittelwert 0.70 \AA nahekommt.

4. Die im Sauerstofftetraedergerüst des $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ -Glases enthaltenen Zn -Atome haben den für $KZ=4$ berechneten Radius 0.677 \AA (vgl. 3. Abschnitt). Somit sind uns nunmehr sämtliche Ionenradien der in diesem Konzentrationsbereich der Zinkphosphatgläser vorhandenen Atomarten gegeben.

In Gleichung (6), die für Silicatgläser abgeleitet wurde, konnte das Eigenvolumen der innerhalb der O -Tetraeder befindlichen sehr kleinen Si -Atome vernachlässigt werden, da sie im vorhandenen Hohlraum zwischen den vier O -Atomen voll Platz finden. Bei den PO_4 -Tetraedern gilt das gleiche für die P^{5+} -Atome. Anders ist es dagegen bei den ZnO_4 -Tetraedern des $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ -Glases. Hier sind die Zn -Atome so groß, daß ihr Radius mitberücksichtigt werden muß und zwar sowohl im Zähler als auch im Nenner der letzten Quotienten der Gleichung (6). Im Glas $ZnO \cdot P_2O_5$ bzw. $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ sind nur ein Drittel sämtlicher Kationen Zn -Atome. Da die Gleichung (6) sich auf das Volumen von einem Mol MO_2 bezieht, so ist das Eigenvolumen von nur einem Drittel Mol Zn -Atome im Nenner des letzten Quotienten auf der rechten Seite von Gleichung (6) einzusetzen. Dieser Nenner, der in Gleichung (6) die Gestalt:

$$[2 r^3 (O^{Si})]_{\text{Glas}}$$

hat, d. h. nur die Kuben der Radien von zwei O^{Si} -Atomen enthält, muß daher im Fall unserer Zinkphosphatgläser lauten:

$$[2 r^3 (O) + \frac{1}{3} r^3 (Zn)]_{MO_2\text{-Glas}}$$

wenn $r^3 (O)$ die dritte Potenz des Radius der Brückensauerstoffatome und $r^3 (Zn)$ entsprechend der im Sauerstoffgerüst enthaltenen Zn -Atome mit $KZ=4$ bedeutet.

In der Summe Σr^3 der in Frage kommenden Ionenradien ist die in einem Mol der Oxydmischung enthaltene Anzahl der einzelnen Atomarten zu berücksichtigen.

Für das Glas mit 35 Mol-% P_2O_5 und 65 Mol-% ZnO sei die Berechnung des Molvolumens als Beispiel im einzelnen hier aufgeführt.

Das „Molekulargewicht“ bzw. das Gewicht eines Mols dieser Oxydmischung beträgt $M = 102.6$. Obige Zusammensetzung ergibt umgerechnet:

$$53.85 \text{ Mol-\% } ZnO \cdot P_2O_5 + 46.15 \text{ Mol-\% } ZnO$$

oder, wenn man die Komponente $ZnO \cdot P_2O_5$ bzw. $ZnO_2 \cdot 2PO_2 = 3MO_2$ setzt:

$$77.9 \text{ Mol-\% } MO_2 + 22.1 \text{ Mol-\% } ZnO.$$

Es sind also 22.1 Mole von überschüssigem ZnO in 79.9 Molen MO_2 -Glas gelöst, wenn hier $M = 2/3 P^{5+} + 1/3 Zn^{2+}$ gesetzt wird.

x ist in Gleichung (6) hier 0.779. Die Summe der Kuben der in Frage kommenden Atome im Glas beträgt nach Einsetzen der unter 1. bis 4. aufgeführten Ionenradien 3.170. Der Nenner $[2r^3(O) + 1/3 r^3(Zn)]_{MO_2\text{-Glas}}$ beträgt: $2 \cdot 1.183^3 + 1/3 \cdot 0.677^3 = 3.42$. Wir erhalten somit: $(MV)_{\text{Glas}} = (MV)_{MO_2\text{-Glas}} \cdot 0.825$.

Mit dem gefundenen Molvolumen des $ZnO \cdot P_2O_5$ -Glases von 26.41 cm^3 (bezogen auf zwei O-Atome) erhalten wir demnach für diese Glasmischung: $(MV)_{\text{Glas}} = 21.76 \text{ cm}^3$ und mit dem berechneten Molvolumen des $ZnO \cdot P_2O_5$ -Glases von 26.65 cm^3 entsprechend:

$$(MV)_{\text{Glas}} = 21.97.$$

Umgerechnet auf ein Mol der Oxydmischung von P_2O_5 und ZnO erhalten wir für die Glasmischung mit 65 Mol-% ZnO :

$$(MV)_{\text{Glas}} = 21.76 : 0.740 = 29.41 \text{ cm}^3.$$

$$(MV)_{\text{Glas}} = 21.97 : 0.740 = 29.70 \text{ cm}^3.$$

Hieraus erhalten wir für das Glas mit 65 Mol-% ZnO die beiden Dichtewerte 3.50 bzw. 3.46.

Die so berechneten Molvolumina und Dichten stimmen mit den experimentellen Werten von etwa 29.2 bzw. 3.51 sehr nahe überein.

Die Molrefraktion der Gläser des Systems P_2O_5 — ZnO entspricht praktisch der Summe der Molrefraktionen beider Oxyde, wobei die Molrefraktion des reinen P_2O_5 -Glases (18.65) und die scheinbare Molrefraktion des gelösten ZnO (5.46) einzusetzen sind. Somit ergibt sich für unsere Glasmischung $MR = 10.08$. Nach der Gleichung von LORENZ-LORENTZ erhalten wir mit $MR = 10.08$ und $MV = 29.41$ bzw. 29.70 die Lichtbrechung $n_D = 1.601$ bzw. 1.596.

Das Glas mit 64·85 Mol-% ZnO ergab experimentell $n_D = 1·606$, also einen Wert, der dem für 65 Mol-% ZnO berechneten recht nahe kommt (Differenz nur 0·3%).

Auch bei Benutzung der aus den Ionenradien theoretisch erhaltenen scheinbaren Molrefraktion von ZnO (5·36, statt gefunden 5·46) würden wir einen sehr ähnlichen Wert für die Lichtbrechung obigen Glases berechnen.

In derselben Weise, wie soeben ausführlich gezeigt wurde, sind nach Gleichung (6) auch noch für weitere Glasmischungen mit mehr als 50 Mol-% ZnO die Molvolumina und hieraus wiederum die Dichten, sowie vermittelt der Molrefraktion auch die Brechungsquotienten theoretisch berechnet worden.

In Abb. 1 und 2 sind die bis 75 Mol-% ZnO theoretisch berechneten Kurven der Molvolumina, Dichten und Lichtbrechung gestrichelt dargestellt worden (Kurven a'' , b'' und c''). Sie fallen mit den Meßwerten nahezu zusammen.

Schluß.

Überblickt man nunmehr in den beiden Abb. 1 und 2 den Gesamtverlauf der gefundenen Meßwerte und vergleicht ihn mit den berechneten Kurven, so ist sehr deutlich folgendes zu erkennen. Die im 2. Abschnitt nach Gleichung (2) zwischen null und 50 Mol-% ZnO berechneten Molvolumina der Gläser sind viel zu niedrig und ergeben für die Dichte und Lichtbrechung viel zu hohe Werte. Diese Abweichung der Berechnung wies bereits darauf hin, daß die Strukturen der Zinkphosphatgläser in diesem Mischungsbereich von dem der üblichen aus einem sauren und einem basischen Oxyd gebildeten Gläser abweichen muß. Diese Vermutung wurde noch durch den bei 50 Mol-% auf den Kurven von S , MV und n auftretenden Knick verstärkt. Auch die beim Zerreiben beobachtete Härte der Zinkphosphatgläser erschien gegenüber den Bleiphosphatgläsern oder anderen kristallisierten Phosphaten recht hoch. Die im 3. und 4. Abschnitt entworfene Struktur der Gläser des Systems P_2O_5-ZnO gestattet dagegen, bereits allein mit Hilfe der Ionenradien der in diesen Gläsern enthaltenen Atomarten den gesamten Verlauf der beobachteten Kurven von S , MV und n_D nahezu richtig zu berechnen. Die zwischen null und 50 Mol-% auftretende geringe Volumenkontraktion beim Mischen der Glaskomponenten P_2O_5 und $ZnO \cdot P_2O_5$ konnte bei der Berechnung nicht mitberücksichtigt werden. Diese

Kontraktion verursacht den zwischen null und 50 Mol-% merklichen Unterschied zwischen den berechneten und gefundenen Werten der Lichtbrechung und der Dichte. Doch auch in diesem Konzentrationsbereich liegen die Messungen noch recht nahe bei den Kurven, die unter der Annahme einer SiO_2 -ähnlichen Struktur des $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Glases berechnet wurden.

Es ist vielleicht nicht ausgeschlossen, daß das hier entworfene Modell der Glasmischungen bis zu 50 Mol-% ZnO nicht streng gilt, sondern in Wirklichkeit eine Mischung zweier Strukturen vorliegt, indem nicht alle Zn -Atome „Gerüstatome“ sind, sondern ein kleinerer Teil derselben auch in den Hohlräumen des Sauerstoffgerüsts des Glases eingelagert wird. Hiermit wäre die kleine Volumenkontraktion zwanglos zu erklären.

Der Verlauf der Kurven bei mehr als 50 Mol-% ZnO läßt sich mit dem im 3. und 4. Abschnitt diskutierten Strukturmodell mit Hilfe der Ionenradien ausgezeichnet theoretisch berechnen. Die berechneten Werte der Molvolumina, Dichten und Lichtbrechung sind hierbei bei der Benutzung der experimentell gefundenen Molvolumen des $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Glases (26'41) praktisch übereinstimmend mit den gemessenen Werten. Benutzt man dagegen das allein mit den Ionenradien theoretisch berechnete Molvolumen des $\text{ZnO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ -Glases (26'65), so erhält man eine etwas weniger gute Übereinstimmung. Doch sind auch hier die Abweichungen von den gefundenen Kurven nur sehr gering.

Im 1. Abschnitt war bereits hervorgehoben, daß die scheinbare Molrefraktion in den Phosphatgläsern im Gegensatz zu PbO nicht der Summe der Ionenrefraktionen der freien Zn^{2+} - und der O -Atome im reinen P_2O_5 -Glas entspricht und zwar auch nicht bei geringen Konzentrationen von ZnO . Dieses den ursprünglichen Erwartungen nicht entsprechende Verhalten des ZnO ist durch die oben gegebene Aufklärung der anormalen Struktur dieser Gläser ohne weiteres verständlich. Verbleibt doch im Gegensatz zu den Bleiphosphatgläsern auch in den ZnO -armen Phosphatgläsern stets noch ein Teil der O -Atome unter dem polarisierenden Einfluß der Zn -Atome. Dieser polarisierende Einfluß fällt bei den in den Hohlräumen eingelagerten und viel größeren Pb^{2+} -Ionen in den Bleiphosphatgläsern fort.

Wenn auch von den eigenartigen Gläsern des Systems P_2O_5 — ZnO noch keine röntgenographische Strukturuntersuchung vorliegt, so

dürfte die vorliegende physikalisch-chemische Untersuchung bereits folgende Struktur der Gläser dieses Systems sehr wahrscheinlich gemacht haben:

1. P_2O_5 und $ZnO \cdot P_2O_5$ bilden Gläser, deren Feinbau dem des SiO_2 -Glasses bzw. dem des Cristobalits sehr ähnlich ist. Im $ZnO \cdot P_2O_5$ -Glas sind die Zn^{2+} -Atome ebenso wie die P^{5+} -Atome tetraedrisch von vier O-Atomen umgeben. Demnach kann die Struktur dieses Glasses etwa durch die chemische Formel $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ wiedergegeben werden.

2. Bis 50 Mol-% ZnO kann man die Gläser als Mischungen der beiden cristobalitähnlich gebauten Strukturkomponenten P_2O_5 und $ZnO \cdot P_2O_5$ auffassen. In diesen Glasmischungen befinden sich im Idealfall sämtliche Zn-Atome im Zentrum von Sauerstofftetraedern.

3. Gläser mit mehr als 50 Mol-% ZnO sind derart gebaut, daß das überschüssige ZnO in dem Grundglas $ZnO_2 \cdot 2 PO_2$ in ähnlicher Weise gelöst wird, wie ein basisches Oxyd MO im SiO_2 -Glas. Bei den Gläsern mit mehr als 50 Mol-% ZnO befindet sich mithin ein Teil der Zn-Atome im Zentrum von O-Tetraedern, während der Rest der Zn-Atome, wie bei anderen Gläsern üblich, als basisches Kation in den Hohlräumen des Sauerstoffgerüsts eingelagert wird.

Unter Annahme dieser Struktur der Zinkphosphatgläser lassen sich die Dichten bzw. Molvolumina, die Molrefraktion und Lichtbrechung dieser Gläser bis 50 Mol-% ZnO mit großer Annäherung und bei mehr als 50 Mol-% ZnO in bester Übereinstimmung mit den Messungen vermittelt der Ionenradien theoretisch berechnen. Durch obige Strukturdeutung wird zugleich der Knick auf den Kurven bei 50 Mol-% ohne weiteres erklärt.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung der Carl-Zeiß-Stiftung (Jena) durchgeführt. Der genannten Stiftung spreche ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aus.

Mitteilung aus dem Institut für Mineralogie und Petrographie der Universität
Leipzig Nr. 413.

Anreicherung der Chlorisotopen durch Bestrahlung von Chlordioxyd bei niedrigem Druck *)¹⁾.

(Beitrag zur Photochemie des Chlordioxyds.)

Von

Werner Kuhn, Hans Martin und K. H. Eldau.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 13. 6. 41.)

Anschließend an eine Diskussion der Stoffeigenschaften, welche die photochemische Trennung von Isotopen einerseits ermöglichen, andererseits herabmindern, wird gesagt, daß Chlordioxyd (ClO_2) eine Substanz sein dürfte, mit der bei Benutzung einer geeigneten Lichtquelle gute Ergebnisse erwartet werden können.

Es wird darauf eine Apparatur beschrieben, mittels deren sehr reines Chlordioxyd dargestellt und unter einem Drucke von etwa 0.2 mm Hg mit praktisch reinem Lichte der Quecksilberlinien 3650.15, 3654.83 und 3663.27 Å bei Vermeidung von Reaktionsketten bestrahlt werden kann und welche gestattet, das dabei freigesetzte Chlor von unverändertem Chlordioxyd zu trennen.

In den mit der Apparatur ausgeführten Versuchen wird einerseits festgestellt, daß die Quantenausbeute unter den gewählten Versuchsbedingungen tatsächlich ungefähr gleich 1 ist und daß als Zersetzungsprodukte praktisch ausschließlich Chlor und Sauerstoff gebildet werden. Andererseits wird in dem photochemisch freigesetzten Chlor eine Verminderung des Atomgewichts um 0.016 Einheiten gegenüber gewöhnlichem Chlor festgestellt.

Das geringe Ausmaß der erzielten Trennung wird darauf zurückgeführt, daß von den drei genannten Quecksilberlinien nur die dritte mit einer Absorptionsbande von $Cl^{35}O_2$ genau zusammenfällt und daß die anderen Linien, welche sich weniger eignen, im Gegensatz zu vorhandenen Literaturangaben eine Intensität besitzen, welche die der „geeigneten“ Linie zusammen etwa um einen Faktor 4 übertrifft.

Durch Versuche von W. KUHN und H. MARTIN ist vor einigen Jahren gezeigt worden, daß es möglich ist, Phosgendampf mit monochromatischem ultraviolettem Lichte in Chlor und Kohlenoxyd zu spalten, und zwar in solcher Weise, daß das Mischungsverhältnis der Chlorisotopen in dem photochemisch freigesetzten Chlor von dem des gewöhnlichen Chlors abweicht²⁾. Diese teilweise Isotopentrennung beruhte darauf, daß die Absorptionsbanden von Molekülen, in welchen

*) Herrn Professor BODENSTEIN zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹⁾ D 8.

²⁾ W. KUHN und H. MARTIN, Z. physik. Chem. (B) 21 (1933) 93.

leichte Chlorisotopen enthalten sind, etwas getrennt liegen von den Absorptionsbanden analoger Moleküle, welche schwere Chlorisotopen enthalten. Das hat zur Folge, daß in einem Gasgemisch die von analogen Molekülen mit verschiedener Isotopenzusammensetzung herührenden Absorptionsbanden getrennt nebeneinander festgestellt werden können. Ist der Abstand dieser von analogen Molekülen herührenden Banden groß genug, so ist es weiter möglich, in dem Gasgemisch Licht zur Absorption zu bringen, welches nur von Molekülen mit einer bestimmten Isotopenkombination absorbiert wird. Falls dann weiter die zur Lichtabsorption veranlaßten Molekülindividuen photochemisch zerfallen, so erkennt man, daß durch die monochromatische Bestrahlung des aus isotopen Molekülsorten bestehenden Gasgemisches tatsächlich eine Isotopentrennung geleistet wird. Es kommt nämlich, um die Trennung tatsächlich durchzuführen, nur noch darauf an, die photochemischen Zerfallsprodukte von der unzersetzt gebliebenen Substanz auf chemischem oder physikalischem Wege abzutrennen.

Die erwähnten Versuche mit Phosgendampf hatten nun ergeben, daß eine teilweise Isotopentrennung auf photochemischem Wege wirklich erreicht wird; doch zeigte sich, daß der Trennungsgrad klein war. Die Gründe, welche für die Unvollständigkeit der in einem Arbeitsgang erzielbaren Trennung maßgebend sind, ließen sich durch die folgenden Punkte zusammenfassen:

1. Vorhandensein eines kontinuierlichen Untergrundes im Absorptionsspektrum.
2. Vorhandensein einer nur endlichen Zerfallswahrscheinlichkeit der angeregten Moleküle.
3. Teilweise Überdeckung, d. h. unvollständige Aufspaltung der Bändchen in Isotopenkomponenten.

Im einzelnen sei hierzu bemerkt, daß im Absorptionsspektrum des Phosgens tatsächlich ein starker kontinuierlicher Untergrund vorhanden ist. Die ihm entsprechende Lichtabsorption kann keine Isotopentrennung liefern. Das anderweitig, etwa durch Betätigung der gleichzeitig vorhandenen Bandenabsorption entstehende reine Isotop wird daher mit einer der Kontinuumabsorption entsprechenden Menge gewöhnlichen Zerfallsproduktes vermischt.

Vorerst ist dabei angenommen, daß die Bandenabsorption mit gleicher Quantenausbeute wie die ihr überlagerte kontinuierliche Absorption zu einem chemischen Zerfall führt. Das ist eine Voraus-

setzung, die beim Phosgen wahrscheinlich auch nicht erfüllt ist. Es konnte nämlich gezeigt werden, daß bei Bestrahlung von Phosgen mit der Aluminiumlinie 2816·179 die dem kontinuierlichen Untergrund entsprechende Lichtabsorption eine Quantenausbeute Eins, die der Bandenabsorption entsprechende Lichtabsorption dagegen nur eine Quantenausbeute 0·2 bis 0·3 liefert¹⁾. Die Vermischung des erwarteten Isotopenpräparates mit gewöhnlichem Zerfallsprodukt wird natürlich durch die besonders gute Ausbeute, mit welcher das gewöhnliche Zerfallsprodukt geliefert wird, weiter verstärkt.

Eine ähnliche, herabsetzende Wirkung auf den Trenneffekt hat schließlich der letzte der vorhin genannten Punkte, nämlich die gegenseitige Überdeckung der den isotopen Molekülen angehörenden Bändchen. Wenn eine solche Überdeckung vorhanden ist, so können überhaupt keine reinen Isotope photochemisch freigemacht werden. Eine Überlagerung der von verschiedenen isotopen Molekülen herrührenden Absorptionsbändchen war zwar bei der vorhin genannten Aluminiumlinie kaum vorhanden, wohl aber bei Verwendung einer gewissen Berylliumlinie ($\lambda = 2651$), die weiter im Ultraviolett liegt und die mit einem bereits stark verbreiterten und daher vom Nachbarbändchen bereits teilweise überdeckten Phosgenbändchen koinzidiert. Bei den noch nicht veröffentlichten Bestrahlungsversuchen mit dieser Berylliumlinie war es tatsächlich möglich, den eingetretenen Trenneffekt allein durch genauere Analyse des Grades der Überdeckung quantitativ zu deuten²⁾. Im Bereiche der genannten Berylliumlinie 2651 Å ist die Verbreiterung der Absorptionsbanden durch Prädissoziation so groß, daß mit einer äußerst kurzen Lebensdauer der angeregten Moleküle und daher mit einer für Untergrund und diskontinuierliche Absorption gleichen Quantenausbeute zu rechnen ist.

Während also bei der Aluminiumlinie 2816·179 die Schärfe der Absorptionsbanden keine Überlagerung benachbarter Banden, dafür aber eine kleine Zerfallswahrscheinlichkeit der die Bandenabsorption ausübenden Moleküle bewirkt, haben wir bei der Berylliumlinie 2651 zwar eine gute Zerfallswahrscheinlichkeit der angeregten Moleküle, dafür aber infolge der starken Bandenverbreiterung eine Überlappung

¹⁾ Noch unveröffentlichte Versuche, die vor einiger Zeit von W. KUHN, H. MARTIN und W. OETTINGER durchgeführt wurden. ²⁾ Die diesbezüglichen Messungen sollen demnächst zusammen mit den von H. MARTIN und W. KUHN durchgeführten Versuchen über die Bestrahlung von Phosgen mit Berylliumlicht veröffentlicht werden.

und damit ebenfalls eine Verschlechterung des photochemischen Isotopentrenneffektes. Wie man sieht, handelt es sich bei allen diesen drei Erscheinungen um Effekte, welche die photochemische Isotopentrennung stören und welche, sobald man sich für das Phosgen als Versuchssubstanz entschlossen hat, grundsätzlicher Natur, d. h. durch geschickte Versuchsanordnung nicht zu beseitigen sind.

In einem gewissen Gegensatz zu diesen grundsätzlichen Störungen würden andere stehen wie z. B.:

- a) Unvollständige Monochromasie des eingestrahnten Lichtes.
- b) Unvollständige Koinzidenz der eingestrahnten Wellenlänge mit der ins Auge gefaßten Absorptionsbande.
- c) Das Auftreten von Reaktionsketten oder anderen schädlichen Folgereaktionen.

Solche vermeidbare Störungen waren, soviel wir beurteilen können, bei den Versuchen mit Phosgen als Versuchssubstanz ausgeschaltet. Auch in anderen Fällen wird man sie durch Aufwendung von genügend Sorgfalt vermeiden können.

Von theoretischem und praktischem Interesse ist daher die Frage, ob die unter 1, 2 und 3 genannten, beim Phosgen wesentlichen Schwierigkeiten bei Wahl einer anderen Versuchssubstanz in gleichem Maße auftreten oder aber herabgemindert werden könnten. Durch die nachfolgenden Betrachtungen und Versuche soll gezeigt werden, daß es tatsächlich möglich sein dürfte, Substanzen zu finden, bei welchen die durch die optischen Eigenschaften bedingten Schwierigkeiten wesentlich herabgemindert sind.

Um solche Substanzen zu finden, haben wir die Absorptionsspektren einer Reihe von Substanzen, bei welchen Isotopieeffekte festgestellt sind, genau durchgesehen. Dabei zeigte sich, daß das Chlordioxyd ClO_2 eine in unserem Sinne besonders geeignete Substanz sein mußte.

Charakterisierung des Chlordioxyds als geeignete Versuchssubstanz.

Das Spektrum des Dampfes von Chlordioxyd ist von verschiedenen Autoren untersucht worden¹⁾. Zuzufolge dieser Arbeiten sind die einzelnen Schwingungsbanden des ClO_2 zum Teil

¹⁾ C. F. GOODEVE und C. P. STEIN, Trans. Faraday Soc. 25 (1929) 738. GOODEVE-WALLACE, Trans. Faraday Soc. 26 (1930) 259. W. FINKELNBURG und H. J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. BODENSTEIN-Festband (1931) 704. H. C. UREY und H. L. JOHNSTON, Physic. Rev. 38 (1931) 2131. Z. W. KU, Physic. Rev. 44 (1933) 376.

außerordentlich intensiv, und es zeigt sich, daß eine kontinuierliche Absorption wenigstens im langwelligen Spektralbereich praktisch überhaupt nicht vorhanden ist. Die Absorption beginnt etwa bei 5700 Å, erreicht ein hohes Maximum in der Gegend von 3360 Å und nimmt dann wiederum ab, um bei 2600 Å fast Null zu werden. Im langwelligen Teil des Spektrums werden besonders scharfe Schwingungsbanden mit Rotationsfeinstruktur beobachtet. Die Feinstruktur verschwindet von 3750 Å ab, was bekanntlich auf das Eintreten von Prädissoziationsvorgängen schließen läßt. Im kurzwelligen Teil des Spektrums ist diese mit Bandenverbreiterung verknüpfte Erscheinung so überwiegend geworden, daß dort selbst die Schwingungsstruktur des Spektrums undeutlich wird und in kontinuierliche — allerdings, wie gesagt, schwächer werdende — Absorption übergeht.

Es ist interessant, den Übergang von den Banden mit Feinstruktur über die Prädissoziation in die kontinuierliche Absorption beim Phosgen einerseits, beim Chlordioxyd andererseits zu vergleichen: Der genannte Übergang findet in beiden Fällen beim Übergang zum kurzwelligen Spektralgebiet statt. Beim Phosgen ist aber der Übergang in das Gebiet kontinuierlicher Absorption mit einem gewaltigen Ansteigen des Zahlenwertes des Absorptionskoeffizienten verbunden, beim Chlordioxyd dagegen mit einer Abnahme der Absorptionsintensität. Nach Betrachtungen von W. KUHN und H. MARTIN dürfte dieser Unterschied eng mit dem schon erwähnten Befunde zusammenhängen, daß im Gebiet, in welchem Banden mit Feinstruktur auftreten, im Falle des Phosgens ein starker kontinuierlicher Untergrund, im Falle des Chlordioxyds dagegen praktisch genommen kein Untergrund vorhanden ist.

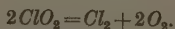
Nach der Betrachtung von W. KUHN und H. MARTIN¹⁾ würde nämlich die im Gebiete der diskreten Banden auftretende kontinuierliche Absorption als „Schwanz“ der im Kurzwelligen befindlichen, (durch Prädissoziation) stark verbreiterten Banden zu deuten sein. In dem Falle, daß die im Kurzwelligen befindlichen stark verbreiterten, nicht mehr aufgelöst erscheinenden Banden sehr intensiv sind (im Falle des Phosgens), ist es dann tatsächlich verständlich, daß auch die ins Langwellige hereinragenden „Schwänze“ zusammen einen

¹⁾ W. KUHN und H. MARTIN, loc. cit.

intensiven kontinuierlichen Untergrund liefern, auf welchem sich die diskreten Banden nur schwach abheben, im Gegensatz zu dem Falle, daß die im Kurzwelligen liegenden stark verbreiterten Banden und damit auch deren ins Langwellige hereinragende „Schwänze“ eine kleine Intensität besitzen (Fall des Chlordioxyds). Es sei darauf hingewiesen, daß diese Betrachtung für den Fall des Phosgeneinigermaßen quantitativ durchgeführt wurde (loc. cit.). Da sie sich jetzt bei der Anwendung auf das Chlordioxyd bestätigt und einen an sich überraschenden Unterschied zwischen $COCl_2$ und ClO_2 verständlich macht, möchten wir diese Deutung als weitgehend richtig ansehen.

Die Aufspaltung der Chlordioxydbanden in Dubletts, deren Komponenten den Molekülen $Cl^{35}O_2$ und $Cl^{37}O_2$ zuzuordnen sind, ist zuerst von GOODEVE und STEIN¹⁾ beobachtet und in der Folge insbesondere von UREY und JOHNSTON²⁾ und von Z. W. KU³⁾ untersucht worden. Die Aufspaltung beträgt im langwelligen Teil des Spektrums etwa 2.5 \AA und nimmt mit fallender Wellenlänge zu, um in der Gegend von 3500 \AA den Betrag von ungefähr 7 \AA zu erreichen. Es handelt sich also um verhältnismäßig starke Aufspaltungen, die im Hinblick auf eine photochemische Trennung selbstverständlich angenehm sind.

Zur Beurteilung der Möglichkeit dieser Isotopentrennung ist natürlich auch die im Falle des Phosgens mitbesprochene Frage zu stellen, ob ein in einen diskreten Anregungszustand versetztes Molekül auch mit genügend großer Wahrscheinlichkeit tatsächlich zerfällt. Wahrscheinlich sind beim Chlordioxyd irgendwelche Befürchtungen in dieser Hinsicht nicht am Platze. Es ist nämlich erstens bekannt⁴⁾, daß das Chlordioxyd außerordentlich lichtempfindlich ist und bei Bestrahlung sowohl mit ultravioletttem als auch mit blauem Licht unter Bildung von Chlor und Sauerstoff zersetzt wird, im wesentlichen nach der Brutto-gleichung



Zweitens haben wir darauf hingewiesen, daß im Bandenspektrum von Chlordioxyd bei Wellenlängen, die kleiner als

¹⁾ C. L. GOODEVE und C. P. STEIN, Trans. Faraday Soc. 25 (1929) 748.
²⁾ H. C. UREY und H. L. JOHNSTON, Physic. Rev. 38 (1931) 2140. ³⁾ Z. W. KU, Physic. Rev. 44 (1933) 381. ⁴⁾ K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Grundlagen der Photochemie (1933) S. 137.

3750 Å sind, die Erscheinung der Prädissoziation (Verschwommenwerden der Banden) beobachtet wird, eine Erscheinung, die bekanntlich durch raschen Zerfall der die Bandenabsorption betätigenden Moleküle gedeutet werden muß. Da wir, wie nachstehend ausgeführt, für die Bestrahlung eine Wellenlänge von ungefähr 3650 Å angewandt haben, also eine Wellenlänge, die mitten im Prädissoziationsgebiet (etwa 100 Å von dessen Beginn entfernt) liegt, darf mit Sicherheit angenommen werden, daß die hier beobachtete photochemische Empfindlichkeit im wesentlichen von der Zersetzung der die Bandenabsorption betätigenden Moleküle herrührt und nicht oder nur zu einem kleinen Teil von den den kontinuierlichen Untergrund des Absorptionsspektrums absorbierenden Molekülen.

Wahl der Lichtquelle.

Bei der Durchsicht der Emissionslinien verschiedener Elemente findet man leicht intensive Linien, die mit der einen oder anderen Komponenten der durch Isotopieeffekt entstehenden Schwingungsdubletts von ClO_2 zusammenfallen. Meistens enthalten aber diese Emissionsspektren neben den geeigneten Emissionslinien noch andere Linien in so kleinem Abstände, daß die Isolierung einer geeigneten Einzellinie mit Hilfe von Lichtfiltern unmöglich ist. Hiervon schien das Quecksilberspektrum eine Ausnahme zu machen. Es enthält bei $\lambda = 3650$ bis 3663 Å eine Liniengruppe, welche mit einer Bandengruppe des Chlordioxyds koinzidiert. Die genaue Lage der Quecksilberlinien sowie die Lage der Chlordioxydbanden geht aus der nachfolgenden Tabelle 1 (S. 220) hervor.

Dabei sind die Wellenlängen für die Quecksilberlinien den Tabellen von KAYSER¹⁾ entnommen, ebenso die in Klammern als Hinweis auf die Intensität der einzelnen Linien beigefügten Zahlen. Man entnimmt der Tabelle, daß die Doppellinie bei $3662\cdot88$ und $3663\cdot27$ (III) recht genau mit einem dem Molekül $Cl^{35}O_2$ zugeordneten Absorptionsmaximum zusammenfällt, und daß diese „geeignete“ Doppellinie eine Gesamtintensität hat, welche etwa so groß ist wie die Summe der Intensitäten der beiden anderen Quecksilberlinien (I und II). Die Quecksilberlinie $3650\cdot15$ (I), die gleichfalls sehr intensiv sein soll, fällt allerdings gerade zwischen Isotopenbändchen hinein.

¹⁾ H. KAYSER, Tabellen der Hauptlinien der Linienspektren aller Elemente. Berlin: J. Springer 1926.

Tabelle 1. Hg-Linien in ihrer relativen Lage zu Chlordioxyd-Absorptionsbanden. $\times = Cl^{35}O_2$ -Bändchen. $\circ = Cl^{37}O_2$ -Bändchen.

λ in J. Å	Hg-Linien	FINKELNBURG und SCHUMACHER	UREY und JOHNSTON	Z. W. KU.
3640 —				
		3646'62 < —	3646'72 \times —	3646'64 \times —
3650 —	3650'15 (10 R) — I		3652'72 \circ —	
	3654'83 (6 R) — II			
3660 —	3662'88 (6) — III 3663'27 (10 R) —	3662'88 < —	3663'43 \times —	3663'12 \times —
3670 —			3669'9 \circ —	3668'99 \circ —

Doch konnte man auf Grund der teilweise sehr ausgeprägten Abschattierung der Bändchen gegen das Langwellige zunächst annehmen, daß das Licht auch in diesem Fall im wesentlichen von den Molekülen $Cl^{35}O_2$ absorbiert wird. Schlimmstenfalls mußten wir damit rechnen, daß durch die Quecksilberlinie I außer Cl^{35} gleichzeitig auch etwas Cl^{37} freigemacht wird. Schließlich entnimmt man der Tabelle noch, daß die schwache Linie 3654'83 (II) ziemlich genau mit einer $Cl^{37}O_2$ Bande zusammenfällt. Da aber diese Linie, wie gesagt, als verhältnismäßig schwach bezeichnet ist, durfte auf Grund der gesamten Prüfung angenommen werden, daß man durch Bestrahlung von Chlordioxyd mit dieser Gruppe von Quecksilberlinien ein in bezug auf Cl^{35} stark angereichertes Chlor erhalten werde.

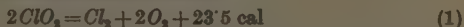
Wir haben uns daher entschlossen, einen Versuch mit dieser Liniengruppe anzustellen. Die Wahl dieser Lichtquelle vereinigt die Vorteile großer apparativer Einfachheit (Quecksilber-Bogenlampe) und großer Intensität. Tatsächlich konnte mit Hilfe einer Quecksilberlampe und unter Anwendung von Lichtfiltern eine solche Lichtintensität erzielt werden, daß die für eine Atomgewichtsbestimmung

notwendige Quantität an photochemisch erzeugtem Chlor innerhalb von etwa 20 Tagen erhalten wurde, während bei Benutzung eines Aluminiumfunkens durch W. KUHN und H. MARTIN zur Bestrahlung von Phosgen unter sonst ähnlichen Versuchsbedingungen eine Zeit von 6 Monaten benötigt worden war.

Über das Ergebnis des Bestrahlungsversuches sei an dieser Stelle vorweggenommen, daß der Trennungseffekt den erwarteten Betrag nicht erreicht hat. Wie später noch genauer auseinandergesetzt wird, war das in erster Linie deshalb der Fall, weil die in der Tabelle 1 angeführten Angaben über die relative Intensität der Quecksilberlinien ein in Wirklichkeit falsches Bild geliefert haben. Wir haben nämlich nachträglich durch eigene, mit ziemlich breitem Spalt aufgenommene Aufnahmen des Quecksilberspektrums folgendes festgestellt: In Wirklichkeit ist die „erwünschte“ reines Cl^{35} liefernde Doppellinie III (Tabelle 1) nur ungefähr gleich intensiv wie die von H. KAYSER als besonders schwach bezeichnete „unerwünschte“ Linie II bei 3654'83. Die Linie I bei 3650'15, die voraussichtlich Cl^{35} in gleicher Menge wie Cl^{37} freimacht, ist etwa dreimal so intensiv wie jede einzelne der erstgenannten Linien II bzw. III. Dies macht es verständlich, daß der auf Grund der Literaturangaben zunächst erwartete Trenneffekt in unserem Versuche zahlenmäßig nicht erreicht wurde, ganz abgesehen von weiteren, etwa durch das chemische Verhalten der Substanz und deren Zufallsprodukte bedingte Störungen.

Das photochemische Verhalten.

Wenn man Chlordioxyd zu einer photochemischen Isotopentrennung verwenden will, muß man mit besonderer Sorgfalt der Tatsache Rechnung tragen, daß diese Substanz beim chemischen Zerfall ausgesprochen zur Bildung von Reaktionsketten neigt. Es ist bekannt, daß der thermische Zerfall von Chlordioxyd bei 50° bis 60° C in eine Explosion übergeht¹⁾. Ebenso wie gegen Temperaturerhöhungen ist Chlordioxyd auch gegen Licht außerordentlich empfindlich. Es hat sich gezeigt, daß in allen beobachteten Fällen die Reaktion nicht nach dem bimolekularen Schema

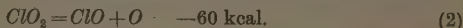


verläuft. Vielmehr treten unter Ausbildung von Reaktionsketten verschiedene Zwischenprodukte auf. Bei der photochemischen

¹⁾ Vgl. z. B. H.-J. SCHUMACHER, Chemische Gasreaktionen, S. 453. Dresden und Leipzig 1938. Dort ausführliche Literaturangaben.

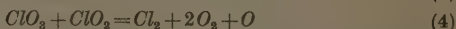
Zersetzung muß man mit etwa 10-gliedrigen Ketten rechnen¹⁾, wobei als Kettenträger wahrscheinlich Sauerstoffatome und ClO_3 -Moleküle auftreten. ClO_3 in der Form von Cl_2O_6 (Chlorhexoxyd) konnte als Zwischenprodukt isoliert werden¹⁾.

Die Sauerstoffatome verdanken ihre Entstehung einem heute allgemein als Primärprozeß angenommenen Zerfall des Chlordioxyds gemäß

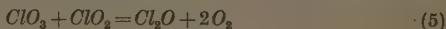


Als Folgereaktionen, die sich an diese Primärreaktion anschließen, kommen dann z. B. die nachstehenden Umsetzungen in Frage²⁾:

a) Reaktionen des Sauerstoffatoms:



usw. Durch sie wird, wie man sieht, das Sauerstoffatom zurückgebildet (Kettenreaktion). Als Kettenbruchreaktion sind z. B. folgende Mechanismen denkbar:



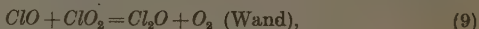
Nach der in Gleichung (5) genannten Reaktion würde demnach noch ein weiteres Produkt, nämlich Chlormonoxyd Cl_2O entstehen.

b) Reaktionen des ClO :

Für das im Primärprozeß (2) neben dem Sauerstoffatom entstehende ClO wird in der Literatur angegeben, daß es mit kleiner Aktivierungsenergie leicht die Reaktion



einght und somit verschwindet. Außerdem kommt die Reaktion



durch die wiederum Cl_2O gebildet wird, in Frage.

¹⁾ Vgl. K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Grundlagen der Photochemie, S. 136. Dresden und Leipzig 1933. Dort ausführliche Literaturangaben.

²⁾ Vgl. insbesondere M. BODENSTEIN, E. PADEL und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 5 (1929) 209. H. J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 363. A. HAMANN und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 17 (1932) 293; weitere Literaturangaben siehe in dem soeben zitierten Buch von H.-J. SCHUMACHER.

Von der Verbindung ClO_3 bzw. Cl_2O_6 ist bekannt, daß sie im reinen Zustand außerordentlich unbeständig ist und sich langsam schon bei Zimmertemperatur gemäß



und $ClO_3 + ClO_3 = 2 ClO_2 + O_2$ (10)
zersetzt¹⁾).

Man erkennt aus dieser Zusammenstellung, daß eine große Mannigfaltigkeit von sekundären Reaktionsmöglichkeiten besteht. Im besonderen sieht man, daß etwa ein primär nach (2) freigemachtes Sauerstoffatom eine Reihe weiterer ClO_2 -Moleküle durch den Kettenmechanismus (3) und (4) in Reaktion bringt, wodurch der ursprünglich hervorgerufene Isotopieeffekt praktisch genommen vernichtet werden kann. Auch die Reaktion (9) muß den Effekt mindestens auf die Hälfte erniedrigen, unter Umständen auch stärker, je nach den weiteren Reaktionsmöglichkeiten des Cl_2O .

Aus diesen Feststellungen ergibt sich die Notwendigkeit, die störenden Folgereaktionen und insbesondere die Ausbildung von Reaktionsketten auf ein Mindestmaß einzuschränken. Diesem Erfordernis wurde in weitem Maße durch die nachstehend beschriebene Bestrahlungsapparatur genügt.

Bestrahlungsapparatur.

Die Bestrahlungsvorrichtung ist in Abb. 1 (S. 224) im Schnitt dargestellt. Sie besteht aus einem torusförmigen Quarzgefäß B , in dessen Mitte sich die Quecksilberbogenlampe Q befindet. Das Licht dieser Lampe gelangt durch die zylindrisch um das Brennröhr gelegten Filter F , K_1 und K_2 nach dem Bestrahlungsraum B , in welchem sich Chlordioxyd unter einem Druck von etwa 0.2 mm Hg befindet. Lichtstrahlen, die den Innenraum des Torus B in gerader Richtung durchlaufen, haben in dem Chlordioxydgas einen Weg von ungefähr 5 cm zurückzulegen. Versuche über die Absorption der Quecksilberlinien bei 3650 – 63 Å hatten nun ergeben, daß diese Linien bei einem Chlordioxyddruck von 90 mm Hg in einer Schicht von 1 mm zu 90% absorbiert werden²⁾. Das bedeutet, daß in einer Schicht von 5 cm

¹⁾ H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929) 272.

²⁾ Dies entspricht einem Absorptionskoeffizienten von der Größe $k = 1.7 \cdot 10^3$, wenn k durch $J = J_0 \cdot 10^{-k \cdot c \cdot d}$ (c in mol pro Liter, Schichtdicke d in cm) definiert ist.

Länge und bei einem Chlordioxyddruck von 0.2 mm Hg ungefähr 22% der von Q ausgesandten Linien 3650—63 Å absorbiert werden. In Wirklichkeit war der Innenraum des Torus B angefüllt mit Raschigringen R aus Quarz von 4 bis 5 mm Länge und Durchmesser. Durch diese Raschigringe werden Lichtstrahlen, die in den Raum B in radialer Richtung eintreten, in mannigfacher Weise gebrochen. Die Lichtstrahlen legen daher in dem mit Chlordioxyd gefüllten Raum

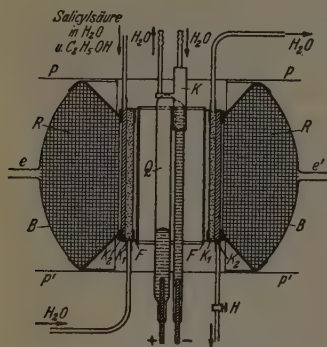


Abb. 1. Bestrahlungsgefäß.

einen sehr großen Weg zurück. Zu einem Teil wird das Licht durch die Raschigringe sogar wie durch ein trübes Medium nach innen zurückgeworfen. Das so reflektierte Licht wird aber, wie man sich leicht überzeugt, nach nochmaliger Durchsetzung der Filter dem Bestrahlungsgefäß von neuem zugeführt. Eine Schwächung des Lichtes durch die Quarzfällung selbst ist andererseits nicht zu erwarten, da ja der Quarz die benutzten Wellenlängen nicht absorbiert.

Der mit dem Einbringen der Raschigringe in das Gefäß B verfolgte Zweck ist jedoch nicht so sehr die Vervollständigung der Lichtabsorption, sondern vielmehr die Schaffung einer möglichst großen Oberfläche im Reaktionsraum zur Unterdrückung der verschiedenen schädlichen Folgereaktionen, die nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes durch Stöße der primären Zerfallsprodukte mit unzersetztem ClO_2 ausgelöst werden können. Die mittlere freie Weglänge in einem Gase ist bekanntlich gleich

$$l = \frac{1}{N \cdot \pi \cdot d^2},$$

wenn d der Durchmesser der Moleküle und N die Anzahl von Molekülen pro Kubikzentimeter ist; dabei ist

$$N = \frac{p}{760} \cdot \frac{N_L}{22.4 \cdot 10^3} \cdot \frac{273}{T}$$

(N_L = LOSCHMIDTSche Zahl pro Mol, p = Druck in mm Hg).

Wir finden hieraus, wenn wir d ungefähr gleich $2 \cdot 10^{-8}$ cm setzen, für die mittlere freie Weglänge in dem zur Bestrahlung gelangenden Chlordioxyd ($p \approx 0.2$ mm Hg):

$$l = 1 \text{ mm.}$$

Da nun in dem mit Raschigringen von 4 bis 5 mm Länge und Durchmesser gefüllten Bestrahlungsraum kein Molekül von der nächstgelegenen Quarzoberfläche mehr als etwa 2 mm entfernt ist, so folgt hieraus, daß jedes Molekül oder Molekülbruchstück nur wenige Stöße mit anderen Molekülen erfährt, ehe es an die Quarzwand gelangt. Die Gelegenheit zur Ausbildung von Kettenreaktionen dürfte damit weitgehend ausgeschaltet sein.

Lichtquelle und Filter.

Wie bereits ausgeführt, wurden zur Bestrahlung die Quecksilberlinien von $\lambda = 3650$ bis 3663 \AA in Aussicht genommen.

Eine dem besonderen Verwendungszweck angepaßte, aufrechtstehende Quecksilberlampe haben wir selbst aus Quarzrohren zusammengeschmolzen. Die Lampe ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben (Q). Wie man dieser Figur entnimmt, war (außer einer nicht eingezeichneten, zum Schutz der Elektrodeneindichtungen erforderlichen Wasserkühlung) am oberen Ende eine wasserdurchflossene Kühlvorrichtung K angebracht, durch welche das Quecksilberniveau in dem engen Rohrschenkel auch bei langem Brennen auf konstanter Höhe gehalten wurde. Die Zündung konnte leicht durch Berührung der oberen Kühlung mit der Elektrode eines Hochfrequenzapparates, also ohne Entfernung der Lampe aus der Apparatur erfolgen. Die Lampe brannte bei 37.5 Volt Klemmenspannung mit einer Stromstärke von etwa 2.4 A.

Die Isolierung der genannten Liniengruppe durch Verwendung von Lichtfiltern ist nicht schwierig. Es zeigt sich, daß eine Kombination von Salicylsäure mit einem Glasfilter von Schott und Gen.¹⁾ die erforderliche Filterwirkung ergibt.

Die Salicylsäure, die der erforderlichen Konzentration halber in wässrig-alkoholischer Lösung angewandt wurde, war in einer aus zwei konzentrischen Zylindern gebildeten Quarzküvette K_2 untergebracht (vgl. Abb. 1). Das Spektrum der Salicylsäure zeichnet sich besonders durch einen steilen Anstieg der Absorption bei 3500 \AA aus. Es war daher leicht möglich, mit Hilfe dieses Stoffes alle Quecksilberlinien, die auf der kurzwelligen Seite der gewünschten Liniengruppe liegen, zu beseitigen. Die Aufgabe des Glasfilters F, welches in der Form eines Zylinders (Abb. 1) zur Anwendung kam, war die, einestails das Flüssigkeitsfilter vor zu rascher photochemischer Zersetzung zu schützen und andererseits die längerwelligen Quecksilberlinien, die vom ClO_2 noch absorbiert werden, zur Absorption zu bringen.

¹⁾ Jenaer Farb- und Filtergläser Liste 4777, Glasart: UG2.

Die Gesamtwirkung der Filter — eine Schichtdicke von 3 mm einer 8%igen Lösung von Salicylsäure in Wasser und Alkohol (2:3), ferner das verwendete Schottsche Glasfilter in 1·3 mm Stärke — geht aus der untenstehenden Tabelle 2 hervor. Man entnimmt ihr, daß die erwünschte Liniengruppe bei 3650 bis 3663 Å zwar auf etwa 20% ihrer ursprünglichen Intensität abgeschwächt wird, daß aber gleichzeitig alle benachbarten Linien, sofern sie vom Chlordioxyd gleichfalls noch absorbiert werden, praktisch vollständig absorbiert werden. Weiter sieht man, daß die Absorption durch das ClO_2 gerade für die benutzten Linien am stärksten ist, so daß also eine gewisse Durchlässigkeit für Nachbarlinien ohnehin nicht besonders gefährlich ist.

Tabelle 2.

Hg-Linien in J. Å	Absorption durch ClO_2 in % (Schichtdicke $d = 0\cdot1$ cm; $p = 90$ mm Hg)	Absorption durch die verwendeten Lichtfilter in %
4108·07	0	100
4077·8	50	> 99
4046·77	75	> 99
3983·96	0	99
3906·44	0	95
3680·0	0	80
3663·27	90	80
3662·88	90	80
3654·83	90	80
3650·15	90	80
3341·47	60	100
3131·84	70	
3131·56	75	
3125·62	70	
3033·48	50	
3021·50	50	
2967·278	50	
2925·4	0	

Das bei den Versuchen benutzte Licht war demnach sehr rein und konnte praktisch nur durch das Kontinuum des Quecksilberbogens in der nächsten Umgebung von 3650 bis 3663 verunreinigt sein. Diese Verunreinigung ist indessen außerordentlich gering. Sie beträgt, wie wir durch besondere Aufnahmen mit sehr breitem Spektrographenspalt¹⁾ festgestellt haben, sicher weniger als 1%.

¹⁾ Die Spaltbreite war so gewählt, daß die untersuchte Liniengruppe wie eine etwa 70 Å breite Linie in Erscheinung trat.

Durch die zwischen K_2 und F geschaltete zylindrische Quarzküvette K_1 (siehe Abb. 1) floß während der ganzen Belichtungszeit Kühlwasser. Wir verhinderten so eine Erwärmung der Filterlösung in K_2 durch die Quecksilberlampe Q . Die beiden trichterförmigen Teile des Torus B sowie die etwas vorstehenden Ränder des die innere Begrenzung von B bildenden zylinderförmigen Teiles, ferner die oberen und unteren Ränder der Filterküvetten (in der Abb. 1 durch dickere Zeichenstriche angedeutet) waren mit einem schwarzen Mattlack bestrichen, damit kein unfiltriertes Licht in das Bestrahlungsgefäß gelangen konnte. Demselben Zweck dienten die beiden aus schwarzer Pappe gefertigten Schirme P und P' . Außerdem war das ganze Bestrahlungsgefäß mit schwarzen Tüchern umgeben, damit auch von außen her kein Streulicht der Quecksilberlampe zum ClO_2 gelangen konnte. Ebenso waren die Zu- und Ableitungsrohre zum Bestrahlungsgefäß bis zu den Ausfriergefäßen zum Schutz gegen äußere Lichteinwirkung mit schwarzen Tüchern umwickelt. Bei e und e' war das Bestrahlungsgefäß B mittels Quarz-Glasverbindungsstücken an die übrige Apparatur angeschlossen.

Darstellung und Reinigung des ClO_2 .

(Oberer Teil der Abb. 3.)

Es sei vorweg bemerkt, daß wegen der großen chemischen Reaktionsfähigkeit des ClO_2 , welche durch die Gegenwart von Fremdstoffen, besonders organischer Stoffe, noch erhöht wird, nur mit Chromschwefelsäure gereinigtes Glas zum Bau der Apparatur verwendet wurde. Dort, wo sich Hähne und Schliffe nicht vermeiden ließen, wurden dieselben mit Vaseline gefettet, welches mit ClO_2 anscheinend nicht reagiert. Das gereinigte ClO_2 kam dann nur noch mit Glas und Quarz



Abb. 2. Ein einfaches, fettfreies Ventil für niedrige Drücke. Das Öffnen und Schließen geschieht mit einem Elektromagneten.

in Berührung. Die Hähne waren durch BODENSTEINSche Glasventile¹⁾ (in der Abb. 3 mit BV bezeichnet) und nach eigenen Angaben gefertigte Ventile aus Glasschliffen (in der Abb. 3 mit KV bezeichnet) ersetzt. Die KV -Ventile besitzen gegenüber den BODENSTEINSchen Ventilen besonders große Öffnungen, was namentlich beim Arbeiten mit kleinen Drücken, wobei dann auch geringe Undichtigkeiten im allgemeinen wenig stören, recht vorteilhaft ist. Ein solches Glasschliffventil ist in Abb. 2 gesondert dargestellt.

Die gesamten Arbeiten mit ClO_2 wurden in verdunkeltem Raum oder, wenn nötig, bei schwachem rotem Licht durchgeführt. Die gesamte Apparatur

¹⁾ M. BODENSTEIN, Z. physik. Chem. (B) 7 (1930) 387.

zur Darstellung des ClO_2 war mit Glas-Panzerplatten umgeben. Desgleichen waren die Halter für die Dewar-Gefäße in einer die Hände gegen Explosionen schützenden Form ausgebildet. Zufällige Explosionen haben sich allerdings niemals ereignet.

Das ClO_2 wurde durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf ein Gemisch von Kaliumchlorat und Oxalsäure dargestellt¹⁾. Das Reaktionsgefäß *E* (siehe Abb. 3) befand sich in einem Thermostaten von 60° C. Durch Zusatz von etwas Wasser zum Reaktionsgemisch wurde eine gleichmäßige Entwicklung von Chlordioxyd und Kohlendioxyd erreicht. Die Gase durchstrichen zunächst die Falle *F*₁, die mit Wasser auf 5° bis 10° C gekühlt wurde und den größten Teil des als Dampf mit übergehenden Wassers zurückhielt. Über den Dreiweghahn *H*₁

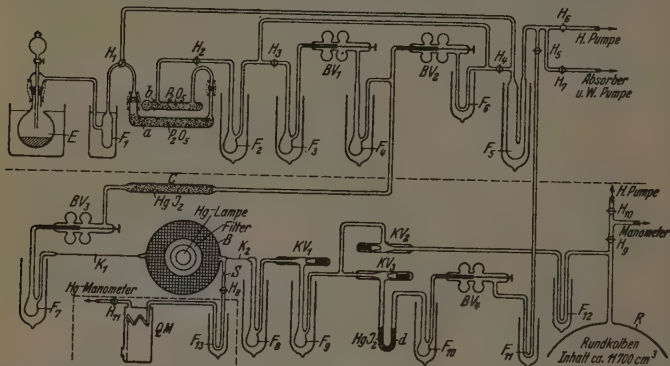


Abb. 3. Apparatur zur Darstellung und Reinigung von Chlordioxyd (oberer Teil) und zur Trennung der Isotopen des Chlors durch Bestrahlung von Chlordioxyd mit monochromatischem Licht (unterer Teil).

gelangte das Gas durch zwei mit Phosphorpentoxyd gefüllte Rohre *a* und *b*, von welchen *a* abnehmbar war, über *H*₂ in die Ausfrierfalle *F*₂. In diesem mit fester Kohlensäure-Äther gekühlten Gefäß kondensierte sich der größte Teil des ClO_2 , während das meiste CO_2 entwich und bei geschlossenem Hahn *H*₃ über *H*₄ sich in der großen Falle *F*₅, die mit flüssiger Luft gekühlt wurde, kondensierte. Die Falle *F*₅ diente gleichzeitig dazu, etwa vom Absorber oder von den Pumpen zurückdiffundierende Feuchtigkeit und Schmutz zurückzuhalten. Gegen Ende der Gasentwicklung wurde von *E* her ein langsamer Luftstrom durch die Apparatur gesogen, um das noch in den Rohren befindliche Gas nach *F*₂ zu bringen. Durch Umstellen von *H*₁ wurde schließlich der letzte Rest an ClO_2 und CO_2 direkt in die Falle *F*₆ gebracht.

¹⁾ W. BRAY, Z. physik. Chem. 54 (1906) 574.

Bei geschlossenen Hähnen H_1 und H_2 und Kühlung mit flüssiger Luft bei F_2 wurde dann die Apparatur evakuiert. Darauf wurde nach Schließen von H_3 und H_4 die Kühlung bei F_2 entfernt und das noch mit CO_2 und eventuell Cl_2 verunreinigte ClO_2 vollkommen aufgetaut. F_2 wurde darauf wieder mit fester Kohlensäure gekühlt und durch Öffnen von H_4 eine kurze Zeitlang mit dem Vakuum in Verbindung gebracht. Durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation gelang es, das im ClO_2 gelöste CO_2 und Cl_2 ohne große Verluste an ClO_2 zu entfernen. Bei den anschließenden Vakuumdestillationen von F_2 nach F_3 und von F_3 nach F_4 wurden nur die mittleren Fraktionen aufgefangen. In der Falle F_3 wurde die vorhin beschriebene Auftauung noch einmal wiederholt. Von F_3 ab kam nun das ClO_2 nur noch mit fettfreien Ventilen in Berührung.

Um das so gereinigte Chlordioxyd von etwa noch vorhandenen Spuren von freiem Chlor zu befreien, brachten wir das Gas, bevor es endgültig zur Verwendung kam, mit Quecksilberjodid HgJ_2 in Berührung (Rohr c in Abb. 3). HgJ_2 setzt sich, wie MARTIN, KUHN und OETTINGER¹⁾ gezeigt haben, mit freiem Chlor sofort und quantitativ nach der Gleichung



zu Quecksilberchlorid und Jod um.

Hierbei ist bereits vorausgesetzt, das das Chlordioxyd selbst mit HgJ_2 nicht reagiert. Daß eine solche Reaktion in der Tat bei Zimmertemperatur nicht eintritt, haben wir durch einen besonderen Versuch nachgewiesen. Wir haben nämlich festgestellt, daß Quecksilberjodid, nachdem es 24 Stunden lang bei einem Druck von ungefähr 5 mm und außerdem noch einige Stunden bei Atmosphärendruck mit reinem Chlordioxyd in Berührung gestanden hatte, nicht die geringste Veränderung erkennen ließ.

Im Quecksilberjodid besaßen wir daher eine wertvolle Substanz, mit deren Hilfe wir einmal das ClO_2 vor der Belichtung völlig chlorfrei machen konnten und die es uns andererseits gestattete, nach der Belichtung des Chlordioxyds das photochemisch in Freiheit gesetzte Isotopenchlor von dem unzersetzten Chlordioxyd abzutrennen.

Abschließend sei zur Frage der Reinheit der Chlordioxydpräparate bemerkt, daß in der Falle F_7 (Abb. 3), in welcher das ClO_2

¹⁾ H. MARTIN, W. OETTINGER und W. KUHN, Z. analyt. Ch. 117 (1939) 305.

jeweils nach dem Überleiten über das HgJ_2 kondensiert wurde, niemals ein Jodspiegel beobachtet werden konnte. Es geht daraus hervor, daß das Chlordioxyd bereits vorher völlig frei von Cl_2 war.

Bestrahlungsapparatur und deren Handhabung.

(Unterer Teil der Abb. 3.)

Das zwischen den beiden Glasventilen BV_1 und BV_2 in der Ausfrierfalle F_4 (Abb. 3) befindliche ClO_2 wurde zur Überführung in die vollkommen evakuierte Bestrahlungsapparatur, wie erwähnt, zunächst durch das mit HgJ_2 + Glaswolle gefüllte Rohr c geleitet und über das Glasventil BV_3 in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle F_7 wieder ausgefroren. Wenn das geschehen war, wurde das Ventil BV_3 geschlossen, die flüssige Luft bei F_7 durch ein Gemisch aus fester Kohlensäure und Alkohol ersetzt und Falle F_9 mit flüssiger Luft gekühlt. So wurde der kleinen Menge reinsten Chlordioxyds, die sich in F_7 befand, Gelegenheit geboten, langsam und unter geringem Druck durch die Kapillaren K_1 und K_2 und das Bestrahlungsgefäß B hindurch nach F_9 zu destillieren. Das Ventil KV_3 war während einer auf solche Weise zustandekommenden Belichtungsperiode geschlossen, und über das geöffnete Ventil KV_2 war Verbindung mit dem Hochvakuum hergestellt. Dadurch wurde der photochemisch gebildete Sauerstoff, der ja durch die flüssige Luft nicht ausgefroren wird, dauernd weggeführt.

Nach jeweils 12 Stunden Belichtungszeit wurde bei F_8 mit flüssiger Luft gekühlt, KV_1 und KV_2 geschlossen. Das in F_9 aufgefangene Bestrahlungsprodukt wurde dann über KV_3 und das mit HgJ_2 + Quarzpulver gefüllte U-Rohr d in die mit flüssiger Luft gekühlte Falle F_{10} langsam überdestilliert. Das photochemisch freigemachte Chlor setzt sich in d sofort mit HgJ_2 zu $HgCl_2$ und J_2 um. Wegen der dabei auftretenden Reaktionswärme wurde das Rohr d während des Überleitens der Reaktionsgase mit einem Kochsalz-Eisgemisch gekühlt. Die Belichtung konnte während dieser Manipulation, die nur kurze Zeit beanspruchte, ungestört weiterlaufen. Sobald das ganze Reaktionsprodukt von F_9 nach F_{10} destilliert war, konnten die Ventile KV_1 und KV_2 wieder geöffnet und das Reaktionsprodukt statt in F_8 wieder in F_9 ausgefroren werden. KV_3 wurde dann wieder geschlossen. Über das BODENSTEIN-Ventil BV_4 und den Hahn H_5 konnte das unzersetzte ClO_2 und das gebildete Jod in die Falle F_5

oder über den Hahn H , mittels Wasserstrahlpumpe direkt in einen Absorber übergeführt werden.

Die Hauptaufgabe der Falle F_{11} bestand darin, zu verhindern, daß Wasser- und Fettdämpfe in die Bestrahlungsapparatur diffundieren und Anlaß zu chemischer Zersetzung des ClO_2 geben konnten. Die Falle F_{12} diente übrigens demselben Zweck; sie hielt außerdem das vom Quecksilbermanometer herstammende Quecksilber zurück und verhinderte umgekehrt, daß Chlordioxyd in die Pumpen und das Manometer gelangen konnte. Die hinter F_9 über KV_2 nach dem Hochvakuumanschluß führende Abzweigung war deshalb erforderlich, weil sonst, wenn der Sauerstoff über KV_3 abgesaugt worden wäre, ein namhafter Anteil des in d angesammelten Quecksilberchlorids wegen dessen nicht unerheblicher Flüchtigkeit durch den stark expandierten O_2 -Strom in die Vakuumanlage befördert worden wäre. Auf der anderen Seite diente das vorherige Ausfrieren der kondensierbaren Reaktionsprodukte in F_9 bzw. F_8 dem Zweck, das unveränderte ClO_2 nicht unnötig lang mit HgJ_2 in Berührung zu bringen.

Von einer Rückdestillation des unverbrauchten ClO_2 , die möglich gewesen wäre, wurde abgesehen. Anstatt dessen wurde jedesmal frisches ClO_2 entwickelt, wenn der Vorrat in F_7 verbraucht war.

Die Strömungsgeschwindigkeit.

Nachdem im Vorhergehenden die Gesamtapparatur in großen Zügen besprochen worden ist, werden wir jetzt etwas genauer die Gesichtspunkte und Versuche behandeln, durch welche die Strömungsgeschwindigkeit des ClO_2 -Gases im Bestrahlungsgefäß B (Abb. 3) festgelegt wurde. Es war vor allem wesentlich, daß die Bestrahlungskugel B so rasch von frischem ClO_2 durchströmt wurde, daß das in ihr vorhandene ClO_2 auch nicht annähernd vollständig durch das Licht zersetzt wurde. Bei restloser photochemischer Zersetzung hätte nämlich keine Isotopenanreicherung erwartet werden können. Andererseits wäre eine allzu hohe Strömungsgeschwindigkeit in experimenteller Hinsicht unbequem gewesen.

a) Messung der Strahlungsintensität.

Die erforderliche Mindestströmungsgeschwindigkeit muß sich nach der Zahl der Lichtquanten richten, die pro Zeiteinheit durch das Filtersystem nach B gelangen und dort absorbiert werden. Bei der besonderen Form unseres Gefäßes und wegen der

Füllung desselben mit Quarz-Raschigringen ist es nicht möglich, diese Größe unmittelbar und genau zu bestimmen. Eine gute Abschätzung ist indessen durchaus möglich.

Zur Durchführung einer solchen Messung benutzten wir eine Quecksilberlampe, die unter ähnlichen Strom- und Spannungsverhältnissen betrieben wurde wie die bei der Bestrahlung benutzte, in Abb. 1 mit Q bezeichnete Lampe. Aus dem von einer solchen Lampe emittierten Lichte wurde mit Hilfe eines Monochromators der Wellenlängenbereich $3650\cdot15$ bis $3663\cdot27 \text{ \AA}$ isoliert, und es wurde dessen Intensität mit Hilfe einer Thermosäule, die zuvor mit einer Hefner-Lampe geeicht worden war, gemessen. Die Versuchsanordnung ist im Prinzip in Abb. 4 dargestellt.

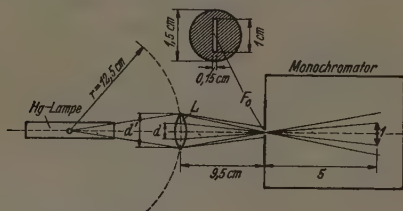


Abb. 4. Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Messung der Strahlungsintensität der Quecksilberlinien von 3650 bis 3663 \AA (unter Weglassung des genauen Strahlungsganges im Monochromator und der Thermosäule).

Wie man der Abbildung entnimmt, war zwischen Monochromator und Lichtquelle eine Linse (L) vom Durchmesser $d' = 4 \text{ cm}$ gestellt. Diese Linse erzeugte um den Eintrittspalt des Monochromators (F_0) einen ungefähr homogenen Lichtfleck vom Durchmesser $1\cdot5 \text{ cm}$. Dieser Lichtfleck überdeckte den Eintrittspalt, dessen Höhe 1 cm und dessen Breite $0\cdot15 \text{ cm}$ betrug (vgl. die Nebenabbildung in Abb. 4), vollständig. Es trat infolgedessen von dem insgesamt im Lichtfleck auftreffenden Licht nur ein Bruchteil von der Größe

$$q_1 = \frac{0\cdot15}{0\cdot75^2 \cdot \pi} = 0\cdot085$$

in den Monochromator ein. Der Monochromator hatte ein Öffnungsverhältnis $1:5$, wie in der Abbildung durch die Zahlen 1 und 5 angedeutet ist. Man sieht, daß unter diesen Umständen nicht das ganze durch den Eintrittspalt eindringende Lichtbündel den Monochromator wieder verlassen kann. Dadurch tritt eine weitere Verminderung der Lichtmenge ein, und zwar um einen Faktor q_2 , der sich in einfacher Weise wie folgt aus der Größe und Aufstellung der Linse (L) ergibt. Durch Betrachtung der Abbildung finden wir nämlich für den Durchmesser d die Proportion

$$d : 9\cdot5 = 1 : 5 \quad \text{oder} \quad d = 1\cdot9.$$

$\frac{1}{2}\pi/4$ ist nun diejenige Fläche der Linse L , von welcher aus das Licht in solcher Weise in den Monochromator kommt, daß es diesen wieder verlassen kann. Da die ganze Linsenfläche $d^2\pi/4$ beträgt, so finden wir also für den gesuchten Bruchteil, der den Monochromator passieren kann, die Größe

$$q_2 = \frac{d^2}{d^2} = \left(\frac{1.9}{4}\right)^2 = 0.23.$$

Wenn pro Sekunde Z' Quanten auf die Linse L auftreffen, so verläßt insgesamt nur der Bruchteil

$$Z = Z' \cdot q_1 \cdot q_2$$

den Monochromator wieder und gelangt auf die Thermosäule. Oder umgekehrt, wenn wir durch Messung Z Quanten pro Sekunde gefunden haben, so wissen wir, daß

$$Z' = \frac{Z}{q_1 \cdot q_2} \text{ Quanten pro Sekunde}$$

von der Lichtquelle in den durch den Rand der Linse L abgegrenzten Raumwinkel um die Lichtquelle herum ausgestrahlt worden sind. Es verbleibt also jetzt noch von Z' auf die Zahl $Z_{\text{emitt.}}$ der Quanten zu schließen, die insgesamt von der Lichtquelle ausgestrahlt werden. Dieser Schluß läßt sich bei einer punktförmigen Lichtquelle genau, bei der hier vorliegenden, ausgedehnten Lichtquelle allerdings nur annähernd durchführen. Wir nehmen die Annäherung in der Weise vor, daß wir uns vorstellen, die Licht emittierende Stelle sei in der Mitte des leuchtenden Rohres in einem Abstand $r = 12.5$ cm von der Linse L konzentriert. Die Linse L schneidet dann aus der Kugeloberfläche $4r^2\pi$ den Bruchteil

$$q_3 = \frac{d^2 \cdot \pi}{4 \cdot 4r^2\pi} = 0.64 \cdot 10^{-2}$$

ist.

Die Zahl $Z_{\text{emitt.}}$ der Quanten, die von der Lichtquelle insgesamt ausgestrahlt werden, hängt daher mit der Zahl Z' der Quanten, welche auf die Linse (L) auftreffen bzw. mit der Zahl Z der Quanten, welche an der Thermosäule gemessen werden, auf Grund der Beziehung

$$Z_{\text{emitt.}} \approx Z' \cdot \frac{1}{q_3} = Z \cdot \frac{1}{q_1 \cdot q_2 \cdot q_3} = Z \cdot 0.8 \cdot 10^4$$

usammeng.

Durch Vergleich mit der Hefner-Lampe haben wir nun festgestellt, daß eine Strahlungsenergie von $q = 213.0$ Erg/sec den Monochromator verläßt, wenn dieser auf die Liniengruppe 3650 bis 3663 Å ($\lambda \approx 3656$ Å) eingestellt ist. Hieraus ergibt sich wegen $q = Z \cdot h \cdot \nu$ die Zahl der Quanten Z , die auf die Thermosäule auftreffen, zu

$$Z = \frac{213.2}{h \cdot c} = \frac{213}{6.6} \cdot \frac{3656}{10^{-27}} \cdot \frac{10^{-9}}{3 \cdot 10^{10}} \approx 3.9 \cdot 10^{13}$$

Lichtquanten pro Sekunde.

Insgesamt werden somit von unserer Lichtquelle $Z_{\text{emitt.}} \approx Z \cdot 0.8 \cdot 10^4 \approx 3 \cdot 10^{17}$ Lichtquanten von der Wellenlänge 3650 bis 3663 Å in der Sekunde ausgestrahlt.

b) Abschätzung der Zersetzungsgeschwindigkeit.

Es ist jetzt zu überlegen, wieviel von den insgesamt pro Sekunde ausgestrahlten $Z_{\text{emitt.}} = 3 \cdot 10^{17}$ Quanten tatsächlich in dem torusförmigen Bestrahlungsgefäß B (Abb. 1) durch das ClO_2 absorbiert werden. Da ist zunächst zu berücksichtigen, daß gemäß den S. 226 Tabelle 2, gemachten Angaben ungefähr 80% des Lichtes der Liniengruppe 3650 bis 3663 Å durch Absorption in den Filtern verlorengehen. Von den restlichen 20% ist noch der Anteil des Lichtes in Abzug zu bringen, der infolge unvollständiger Absorption durch das ClO_2 das Bestrahlungsgefäß wieder verläßt. Dieser Anteil ist an sich schwierig abzuschätzen, doch läßt sich auf Grund der auf S. 223 gemachten Angaben über den Absorptionskoeffizienten sagen, daß wir bei einem Arbeitsdruck von ungefähr 0.2 mm und einer Schichtdicke von ungefähr 5 cm, wie sie bei dem Versuch bei Außerachtlassung der Quarzringfüllung vorhanden wäre, mit einer Absorption von 20 bis 25% zu rechnen hätten. Die Quarzringe führen, wie S. 224 schon ausgeführt wurde, in Wirklichkeit zu einer vollständigeren Absorption. Wir werden daher nicht sehr fehlgehen, wenn wir rund 50% Absorption annehmen. Ein weiterer Teil der ausgestrahlten $Z_{\text{emitt.}}$ Quanten geht schließlich dadurch verloren, daß das in der Längsrichtung der Quecksilberlampe ausgestrahlte Licht nicht in das Bestrahlungsgefäß eintritt. Endlich wäre noch zu berücksichtigen, daß eine kleine Erhöhung der Verluste in den Filtern gegenüber den bereits angegebenen dadurch eintritt, daß ein Teil der Strahlung die Filterschichten schief und somit auf etwas längerem Weg durchsetzt. Setzen wir für diese zuletzt genannten Verluste nochmals einen Faktor 1/2 an, so finden wir, daß von den pro Sekunde ausgestrahlten Lichtquanten $Z_{\text{emitt.}}$ insgesamt etwa $Z_{\text{abs.}} \approx Z_{\text{emitt.}} \cdot 1/5 \cdot 1/2 \cdot 1/2 \approx 1.5 \cdot 10^{16}$ Quanten vom ClO_2 absorbiert werden, und daß somit, wenn wir mit einer Quantenausbeute 1 rechnen, in der Sekunde

$$n_{\text{ClO}_2} = \frac{Z_{\text{abs.}}}{N_L} = \frac{1.5 \cdot 10^{16}}{6.06 \cdot 10^{23}} \approx 2.5 \cdot 10^{-8}$$

Mole ClO_2 zersetzt werden (N_L = LOSCHMIDTSche Zahl). Wegen der in diesem Ergebnis mit enthaltenen Abschätzungen kann der gefundene Zahlenwert um einen Faktor 2 falsch sein. Der wahre Wert wird also innerhalb der folgenden Grenzen liegen:

$$n_{\text{ClO}_2} = 10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-8} \text{ Mole/sec.}$$

Wie eingangs erwähnt, stellt sich die Aufgabe, den Versuch so einzurichten, daß der das Bestrahlungsgefäß pro Sekunde durch-

setzende Gasstrom ein Vielfaches dieser Gasmenge n_{ClO_2} ausmacht. Wir verwendeten bei unseren Versuchen in Wirklichkeit einen ClO_2 -Strom von der Stärke $n = 10^{-6}$ Mole/sec, d. i. also rund 40mal die Menge, die (bei der Quantenausbeute 1) in der gleichen Zeit zersetzt wird. Auf diese Weise konnten wir sicher sein, daß selbst im Falle einer etwa erhöhten Quantenausbeute (z. B. 10) der Grad des Umsatzes klein blieb.

c) Dimensionierung der Drosselkapillaren K_1 und K_2 .

Die Aufgabe, das ClO_2 -Gas mit einer Geschwindigkeit von $n = 10^{-6}$ Mol/sec und bei einem Druck von 0.2 mm Hg durch das Bestrahlungsgefäß (B Abb. 3) durchzuleiten, wurde unter Benutzung der bereits erwähnten Kapillaren K_1 und K_2 (Abb. 3) gelöst. Diese waren zu diesem Zwecke so zu dimensionieren, daß sie beide bei den an ihren Enden herrschenden Drucken eine Gasmenge von 10^{-6} Mol/sec durchließen. Für die Kapillare K_1 war der Druck am Eintritt zur Kapillare durch den Dampfdruck des in der Ausfrierfalle F_7 bei der Temperatur des Kohlensäurebades gehaltenen ClO_2 -Vorrates, der 5 bis 10 mm Hg beträgt, gegeben, während der Gasdruck am Ende der Kapillare aus den genannten Gründen 0.2 mm Hg (Druck im Bestrahlungsgefäß) betragen sollte. Mit letzterem war zugleich der Druck am Eingang zur Kapillare K_2 festgelegt, während andererseits der Druck am Ausgang dieser Kapillare praktisch genommen gleich Null war, da diese Stelle während des Versuches an das Hochvakuum angeschlossen blieb.

Eine genaue Berechnung der Kapillaren war nun allerdings auf Grund der obigen Angaben nicht möglich, und zwar unter anderem deshalb, weil die bekannten Formeln, die das Strömen von Gasen durch enge Rohre beschreiben, infolge der für gewisse Rohrabschnitte zu erwartenden Übereinstimmung der freien Weglänge der Gasmoleküle mit dem Rohrdurchmesser nicht ohne weiteres anwendbar waren. Wir haben uns daher in der Weise geholfen, daß wir näherungsweise berechnete Kapillaren unter Nachahmung der Druckverhältnisse, wie sie bei den Versuchen zu erwarten waren, einer experimentellen Prüfung mit Luft unterwarfen. Dabei sind wir von der Voraussetzung ausgegangen, daß die Zähigkeit η der Luft mit der des Chlordioxyds übereinstimmt. Unter dieser Voraussetzung — die allerdings nur angenähert richtig sein dürfte — ergab sich als erste Kapillare (K_1) eine solche von 0.1 mm Durchmesser und 80 cm Länge, als zweite (K_2) eine solche von 2 mm Durchmesser und 40 cm Länge.

Die Einhaltung der geforderten Strömungsgeschwindigkeit ($n=10^{-6}$ Mol/sec) war damit genügend gewährleistet. Der stationäre Bestrahlungsdruck (0.2 mm Hg), dessen genaue Einhaltung wesentlich war, wurde jedoch vorsichtshalber noch gesondert kontrolliert, wie im folgenden beschrieben wird.

Experimentelle Prüfung des Druckes im Bestrahlungsgefäß.

Mit Rücksicht auf die Tatsache, daß uns der Dampfdruck des ClO_2 in der Ausfrierfalle F_7 ebenso wie die innere Reibung η des ClO_2 nicht genau bekannt waren, haben wir einen besonderen Versuch zur unmittelbaren Messung des Druckes im Bestrahlungsgefäß nach Einstellung des stationären Strömungszustandes angestellt. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die Bestrahlungskugel B und, bei geöffnetem Hahn H_8 , das U-Rohr F_{13} sowie das Quarzmanometer QM auf Hochvakuum ausgepumpt (vgl. Abb. 3). Hierauf wurde, immer noch bei geöffnetem Hahn H_8 , längere Zeit ClO_2 von der Falle F_7 nach F_9 destilliert. Die Lichtquelle wurde in diesem Falle nicht eingeschaltet. Da der im Gefäß B und damit im Quarzmanometer QM erwartete Druck von ungefähr 0.2 mm Hg für eine unmittelbare Ablesung im Quarzmanometer zu klein war, wurde die Messung folgendermaßen weitergeführt: Nach Einstellung des stationären Zustandes haben wir plötzlich das Ventil KV_1 geschlossen und gleichzeitig die Fallen F_7 und F_{13} mit flüssiger Luft gekühlt. Durch diese Operation wurde ziemlich genau das gesamte ClO_2 , welches sich in der Quarzkugel und den anschließenden Röhren bis zum Ventil KV_1 befand, in F_{13} kondensiert. Ein nennenswerter Übertritt von ClO_2 aus dem Bestrahlungsgefäß nach F_7 war nämlich wegen der von B nach F_7 führenden dünnen, langen Kapillare K_1 nicht zu befürchten. Nachdem alles ClO_2 in F_{13} kondensiert war, wurde der Hahn H_8 geschlossen. Hierauf wurde die Kühlung von F_{13} entfernt und man bekam, da das dem Gase jetzt zur Verfügung stehende Volumen etwa 50mal kleiner als vorher war, einen gegenüber vorher um einen Faktor 50 erhöhten Druck. Den genannten Faktor haben wir durch Versuche mit Luft genau bestimmt. Einem bei stationärer Strömung in B vorhandenen ClO_2 -Druck von etwa 0.2 mm entsprach also nach Vornahme der beschriebenen Operation ein Druck von der Größenordnung 10 mm Hg am Manometer QM . Einen Druck von dieser Größe konnten wir ohne Schwierigkeiten und genau mit Hilfe eines Meßmikroskops an dem als Nullinstrument benutzten Quarzmanometer ablesen. Dabei wurde der bei

QM erforderliche Gegendruck über den Hahn H_{11} eingestellt und an einem Quecksilbermanometer abgelesen. Auf diese Weise fanden wir für den bei stationärem Strömen in der Quarzkugel *B* auftretenden ClO_2 -Druck den Wert von 0·23 mm *Hg*. Der Betrag stimmt mit dem in Aussicht genommenen von 0·2 mm *Hg* gut überein.

Nach Ausführung der beschriebenen Prüfung wurde die Abschmelzstelle *S* (Abb. 3) abgeschmolzen.

Kontrolle der Bildungsgeschwindigkeit von Sauerstoff und Chlor. (Quantenausbeute des photochemischen Prozesses.)

Wenn die photochemische Reaktion darin besteht, daß für jedes eingestrahlte Lichtquant ein Molekül Sauerstoff O_2 und $1/2$ Molekül Cl_2 nach der Formel (1) S. 221 entsteht, so muß sich dies, da uns die Zahl der pro Sekunde in *B* (Abb. 3) absorbierten Lichtquanten ungefähr bekannt ist, experimentell bestätigen lassen. Wir haben diese experimentelle Prüfung zusätzlich zu dem eigentlichen Ziel der Untersuchung durchgeführt, um Anhaltspunkte über die Größe der Quantenausbeute zu erhalten.

a) Die Sauerstoffmenge.

Wir haben bereits S. 230 erwähnt, daß der photochemisch gebildete Sauerstoff über die Ausfrierfallen F_8 und F_9 und die Ventile KV_1 und KV_2 fortlaufend aus der Apparatur entfernt wurde. Die in der Sekunde durch KV_2 strömende Sauerstoffmenge konnte nun dadurch ermittelt werden, daß man die Pumpe mit Hilfe des Hahnes H_9 abspernte, den gebildeten Sauerstoff eine Zeitlang in den in Abb. 3 angedeuteten großen Kolben *R* von bekanntem Volumen (11·7 l) einströmen ließ. Nach passender Zeit konnte dann nach Öffnung von H_9 und Schließung von H_{10} die Druckzunahme im Kolben *R* mit Hilfe des Manometers festgestellt werden.

Bei solchen Versuchen, die zur fortlaufenden Kontrolle des ungestörten Fortganges der Bestrahlung täglich angestellt wurden, haben wir das folgende festgestellt: Im Laufe von 10 Minuten stieg jeweils der Druck im Kolben *R* von etwa $0·5 \cdot 10^{-3}$ mm *Hg* auf im Durchschnitt¹⁾ $1·6 \cdot 10^{-2}$ mm *Hg* an. Da der Rundkolben einschließ- lich der Zuleitung etwa 12000 cm³ faßt, so folgt daraus, daß bei der Bestrahlung in 10 Minuten 12000 cm³ Sauerstoff von Zimmer-

¹⁾ Am Anfang der Versuchsperiode sind Werte bis zu $2·0 \cdot 10^{-2}$ mm *Hg* gemessen worden; späterhin, vermutlich infolge der Veränderungen der Lichtfilter oder der Lichtquelle, kamen auch unterhalb $1·6 \cdot 10^{-2}$ liegende Werte vor.

temperatur und $1.6 \cdot 10^{-2}$ mm Druck (den Anfangsdruck $0.5 \cdot 10^{-3}$ vernachlässigt) gebildet wurden. Auf 0°C , Atmosphärendruck und Sekunden umgerechnet bedeutet das, daß in der Sekunde

$$V_{\text{O}_2} = \frac{12000 \cdot 1.6 \cdot 10^{-2} \cdot 273}{760 \cdot 293 \cdot 10 \cdot 60} = 0.39 \cdot 10^{-3}$$

cm^3 Sauerstoff unter Normalbedingungen oder

$$n_{\text{O}_2} = \frac{0.39 \cdot 10^{-3}}{22400} = 1.7 \cdot 10^{-8}$$

Grammoleküle Sauerstoff pro Sekunde entstehen. Es ist bemerkenswert, daß diese Zahl innerhalb der S. 234 mitgeteilten Grenzen

$$n_{\text{ClO}_2} = 1 \cdot 10^{-8} \div 5 \cdot 10^{-8} \text{ Mole ClO}_2/\text{sec}$$

liegt, innerhalb deren nach einer dort ausgeführten Abschätzung der zur Absorption gebrachten Lichtmenge bei Zugrundelegung der Quantenausbeute 1 die sekundlich zersetzte ClO_2 -Menge tatsächlich liegen sollte. Die Quantenausbeute dürfte demnach von 1 nicht sehr verschieden und insbesondere auch kaum größer als 1 sein.

b) Die Chlormenge.

Der im vorigen angegebenen, in der Sekunde entstehenden Sauerstoffmenge (n_{O_2}) muß, wenn der Gesamtprozeß stöchiometrisch nach der Formel $2\text{ClO}_2 = \text{Cl}_2 + 2\text{O}_2$ verläuft, eine halb so große Chlormenge entsprechen. In Anbetracht der eingangs genannten mannigfachen Reaktionsmöglichkeiten haben wir die in der Sekunde entstandene Chlormenge tatsächlich experimentell, wie folgt, ermittelt.

Nach einer Bestrahlungsdauer von insgesamt 495 Stunden (die gelegentlichen Unterbrechungen abgerechnet) war der in dem U-Rohr *d* befindliche Quecksilberjodidvorrat (Abb. 3) praktisch erschöpft, kenntlich an dem allmählich sich verschiebenden Übergang des roten Quecksilberjodids in das farblose Quecksilberchlorid. Der Bestrahlungsversuch war damit beendet. Das U-Rohr wurde jetzt herausgeschnitten und das gebildete HgCl_2 in Wasser aufgelöst. Von den Rückständen (Quarzpulver und unverbrauchtes HgJ_2) wurde durch einen Quarztiegel abfiltriert. Aus der beim Herauslösen beobachteten Gewichtsabnahme des Rohrinhaltes ergab sich, daß eine Menge von 3.5 g HgCl_2 gelöst worden war; das entspricht 0.9 g Chlor. Auf Grammатome Chlor und auf eine Bestrahlungszeit von 1 Sekunde umgerechnet, bedeutet das, daß

$$n_{\text{Cl}} = \frac{0.9}{35.5 \cdot 495 \cdot 60 \cdot 60} = 1.4 \cdot 10^{-8}$$

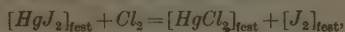
Grammatome Cl/sec oder auch $0.7 \cdot 10^{-8}$ Grammmoleküle Cl_2/sec gebildet worden sind.

Die damit gefundene gute Übereinstimmung zwischen der in der Sekunde gebildeten Chlormenge $n_{Cl} = 1.4 \cdot 10^{-8}$ und der vorhin mitgeteilten sekundlich gebildeten Sauerstoffmenge $n_{O_2} = 1.7 \cdot 10^{-8}$ besagt soviel, daß bei unserem Versuch Chlor und Sauerstoff praktisch genommen in stöchiometrischem Mengenverhältnis entstanden sind. Die geringe Differenz zwischen den beiden Zahlen läßt sich leicht als Meßfehler verstehen.

Prüfung auf Sauerstoffentwicklung bei der Abtrennung des Chlors aus dem Reaktionsgemisch.

Auf Grund der eben mitgeteilten stöchiometrischen Übereinstimmung der als Reaktionsprodukte festgestellten Mengen von Sauerstoff und Chlor war es nicht wahrscheinlich, daß unter unseren Versuchsbedingungen andere Stoffe als Chlor und Sauerstoff in namhaften Mengen entstehen. Um nun diese für unsere Versuche wichtige Feststellung zu bekräftigen, haben wir eine weitere, etwas direktere Prüfung auf in Frage kommende Nebenprodukte, d. h. Oxyde des Chlors (Cl_2O_6 , Cl_2O) ausgeführt. Sie bestand darin, daß wir untersuchten, ob bei der Herausnahme des freien Chlors aus dem bestrahlten Chlordioxyd durch Quecksilberjodid Sauerstoff, wenn auch vielleicht nur in Spuren, entwickelt wird.

Mit der Möglichkeit einer solchen Sauerstoffentwicklung zu rechnen, liegt nahe, zumal bei der Reaktion



nach welcher die Herausnahme des Chlors erfolgt, wie S. 230 erwähnt wurde, eine deutliche Erwärmung stattfindet. Es war damit nämlich für etwa vorhandene Chlor-Sauerstoffverbindungen reichlich Gelegenheit geboten, sei es, thermischen Zerfall unter Bildung von O_2 zu erleiden, sei es, mit vorhandenen Reagenzien wie HgJ_2 oder J_2 gleichfalls unter O_2 -Entwicklung zu reagieren.

Um die Prüfung auf Sauerstoff durchzuführen, haben wir (durch starke Kühlung bei F_7 , vgl. Abb. 3) die Bestrahlung auf kurze Zeit unterbrochen und die ganze Apparatur auf Hochvakuum ausgepumpt. Anschließend destillierten wir bei geschlossenem Ventil BV_4 in der sonst üblichen Weise das von 12 Stunden Belichtungszeit herrührende, in F_9 befindliche Kondensat nach F_{10} über. Nachdem dies geschehen

war, wurde KV_2 geöffnet und der Druck in der Apparatur festgestellt. Wir haben einen merklichen Druckanstieg (Empfindlichkeit 10^{-4} mm Hg) nicht feststellen können. Beim Überleiten des bestrahlten und vorübergehend ausgefrorenen Chlordioxyddampfes über Quecksilberjodid wird also kein Sauerstoff in Freiheit gesetzt.

Da im normalen Betrieb der Apparatur der Druck bereits im Laufe von 10 Minuten von 10^{-4} auf $1.6 \cdot 10^{-2}$ mm Hg anstieg und da wir jetzt das Reaktionsprodukt von 12 Stunden auf einmal der Untersuchung unterzogen, so handelt es sich hier um einen recht empfindlichen Nachweis. Es darf daher aus dieser Beobachtung der Schluß gezogen werden, daß jedenfalls solche Chloroxyde, die als solche oder in Berührung mit HgJ_2 und J_2 unbeständiger und reaktionsfähiger als Chlordioxyd sind, nicht als Nebenprodukte entstanden sind¹⁾. Diese Aussage dürfte namentlich für das Chlorhexoxyd Cl_2O_6 zutreffen, dessen photochemische Bildung aus ClO_2 , wie S. 222 erwähnt, unter anderen Versuchsbedingungen beobachtet wurde und von der bekannt ist, daß es sich knapp oberhalb Zimmertemperatur, bei etwa $40^\circ C$ schon ziemlich rasch zersetzt²⁾.

Wenn nun demnach die Prüfung auf Sauerstoff keine Anzeichen für die Bildung von Nebenprodukten geliefert hat, so ist damit allein das vollständige Fehlen von solchen gleichwohl noch nicht bewiesen. Denn für eine präzise Auswertung des obigen negativen Befundes würde eine genauere Kenntnis der Reaktionsfähigkeit der in Frage kommenden Chloroxyde insbesondere gegenüber HgJ_2 und J_2 erforderlich sein. Solange diese fehlt, muß auch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß ein Chloroxyd sich dem beschriebenen indirekten Nachweis entzieht, indem es dabei weder genügend rasch thermisch zersetzt wird, noch mit einem der vorhandenen Reagenzien (HgJ_2 , J_2) unter Sauerstoffentwicklung reagiert. Auch mit der Möglichkeit einer Reaktion mit diesen Reagenzien ohne O_2 -Abspaltung (unter Bildung von Jodoxyden) mußte gerechnet werden³⁾. Trotzdem kann jedoch, wie in einer besonderen Diskussion am Ende dieser Mitteilung (S. 248) gezeigt werden soll, schon aus den bisherigen Beobachtungen, wenn man sie alle zusammennimmt, mit großer Sicherheit gefolgert werden, daß bei unserem Versuch tatsächlich überhaupt keine Nebenprodukte in nachweisbaren Mengen entstanden sind.

Zu dem negativen Ergebnis der Prüfung auf Sauerstoff ist zu bemerken, daß damit zugleich der Beweis erbracht wurde, daß das

¹⁾ Anzeichen für die Bildung von Oxydationsprodukten des Jods konnten allerdings gefunden werden, doch handelt es sich dabei nur um geringe Spuren, die im vorliegenden Zusammenhange keine Rolle spielen. Vgl. hierzu die Bemerkung S. 242.

²⁾ H.-J. SCHUMACHER und G. STIEGER, Z. anorg. allg. Chem. 184 (1929) 272. ³⁾ Vgl. Fußnote 1 auf dieser Seite.

Chlordioxyd selbst, welches ja bei unserem Versuch dem Chlor in 40fachem Überschuß beigemischt war, bei der Reaktion des freien Chlors mit HgJ_2 unter dem Einfluß der lokalen Erwärmung weder thermisch zersetzt noch zur Reaktion unter Sauerstoffentwicklung mit HgJ_2 oder J_2 angeregt wurde. Diese Feststellung ist wichtig, weil durch Vorgänge dieser Art ein etwaiger Isotopieeffekt besonders leicht hätte zunichte gemacht oder vermindert werden können.

Die Atomgewichtsbestimmung.

Es stellte sich nunmehr die Aufgabe, das Atomgewicht des photochemisch erzeugten Chlors zu bestimmen. Zur Verfügung standen hierfür 0.9 g Chlor in Form von 3.5 g $HgCl_2$. Diese Menge reicht, wie W. KUHN und H. MARTIN (loc. cit.) gezeigt haben, aus, um eine genaue Bestimmung auf chemischem Wege durchzuführen. Bekanntlich ist eine solche Atomgewichtsbestimmung außerordentlich zeitraubend, doch hat es sich gezeigt, daß sie nicht zu umgehen war.

a) Optische Bestimmung.

Eine von K. WIELAND im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Zürich ausgeführte optische Untersuchung unseres Präparates hatte nämlich ergeben, daß ein Isotopentrenneffekt, wenn überhaupt vorhanden, sehr klein war. Es wurden dort die $HgCl$ -Emissionsbanden des gewöhnlichen und unseres photochemisch erzeugten Quecksilberchlorids aufgenommen und genau photometriert. Das Ergebnis war, daß das Intensitätsverhältnis $Cl^{35}:Cl^{37}$, für welches mit gewöhnlichem $HgCl$ der Wert 2.95:1 gefunden wurde, bei unserem Präparat nach 3.1:1 verschoben ist. Das würde einer Atomgewichtsverschiebung von 35.457 auf 35.438 entsprechen. Diese geringe Verschiebung liegt zwar in der von uns erwarteten Richtung; doch war der mögliche Fehler ungefähr ebenso groß wie der beobachtete Effekt selbst. Die Tatsache einer Verschiebung war somit nicht mit absoluter Sicherheit nachgewiesen. Aus diesem Grunde haben wir eine chemische Atomgewichtsbestimmung vorgenommen. Sie wird im nachfolgenden, soweit dies noch erforderlich ist, beschrieben. Es sei vorweggenommen, daß sie das von K. WIELAND erhaltene Ergebnis bestätigte.

b) Chemische Bestimmung.

Der Gang einer chemischen Atomgewichtsbestimmung des Chlors, ausgehend von einem durch J_2 und HgJ_2 verunreinigten $HgCl_2$ -Präparat

ist bereits von W. KUHN und H. MARTIN (loc. cit.) in allen Einzelheiten beschrieben worden. Da es sich im vorliegenden um eine fast identische Aufgabe handelte, haben wir uns in allen Einzelheiten an die dort gegebenen Vorschriften gehalten und dürfen daher wegen der Einzelheiten auf die zitierte Arbeit verweisen.

Selbstverständlich wurde bei der Prüfung und Reinigung der zur Verwendung gelangenden Reagenzien besondere Sorgfalt beachtet. Als Gefäßmaterialien kamen nur Quarz, Platin und in einzelnen Fällen Jenaer Glas zur Anwendung.

Über jene Vorschriften hinausgehend haben wir lediglich der Prüfung auf etwa vorhandene Jodspuren ganz besondere Sorgfalt gewidmet. Wir hatten nämlich durch Prüfung des $HgCl_2$ -Präparates mit Kaliumjodid und Stärke Andeutungen dafür gefunden, daß, wenn auch nur in äußerst geringen Spuren, eine oxydierende Substanz vorhanden war. Es lag der Verdacht nahe, daß es sich um Spuren von Jodpentoxyd (Jodsäure) oder andere Oxyde oder Sauerstoffsäuren des Jodes handelte. Solche konnten grundsätzlich durch Oxydation von Jod (welches durch Chlor aus HgJ_2 freigesetzt wird) durch ClO_2 oder andere Chloroxyde entstanden sein. Diesem Umstand wurde beim Gang der Analyse, der dadurch gestört werden konnte, besondere Rechnung getragen.

Die chemische Atomgewichtsbestimmung gliedert sich in zwei Teile: 1. Überführung des photochemisch erzeugten $HgCl_2$ in reinste Salzsäure. 2. Quantitative Synthese von $AgCl$.

1. Überführung des photochemisch erzeugten $HgCl_2$ in reinste Salzsäure.

Die filtrierte $HgCl_2$ -Lösung, die noch Jod und HgJ_2 (eventuell auch Spuren von Oxydationsprodukten des Jods) enthält, wird zunächst mit Ammoniak und Hydrazin behandelt, wobei sich das Quecksilber als Metall abscheidet. Darauf wird die abgeheberte Lösung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure versetzt und das freie Jod durch Kochen und Einleiten von reinem Wasserdampf aus der Lösung entfernt. Nun wird das Chlorion als $AgCl$ gefällt und durch dreimaliges Umfällen mit Ammoniak und Salpetersäure gereinigt. Schließlich wird das $AgCl$ im Wasserstoffstrom zu Chlorwasserstoff reduziert, der letztere in Wasser aufgenommen und durch Neutralisation mit Kaliumbicarbonat in Kaliumchlorid übergeführt. (Der zur Reduktion verwendete Wasserstoff wurde dabei der Einfachheit halber einer

Bombe entnommen, also nicht elektrolytisch entwickelt; dafür aber mußte der Wasserstoff zusätzlich noch eine mit flüssiger Luft gekühlte Falle passieren, in welcher etwaige Öldämpfe usw. ausgefroren worden wären.) Aus konzentriert wässriger Lösung wird dann das *KCl* zur weiteren Reinigung, insbesondere zur Beseitigung etwa noch vorhandener Jodspuren, mehrere Male mit Aceton gefällt.

In der hierbei anfallenden Mutterlauge konnte, nachdem diese stark eingeengt und von Aceton befreit war, kein Jod mehr nachgewiesen werden. Somit war also durch die Reduktion und anschließende Oxydation das bei der Atomgewichtsbestimmung störende Jod unabhängig von der Oxydationsstufe, in der es eventuell ursprünglich vorgelegen hatte, vollkommen entfernt worden. Das umkristallisierte *KCl* wurde nochmals als *AgCl* gefällt und letzteres im H_2 -Strom zu *HCl* reduziert.

2. Synthese von *AgCl*.

Die eigentliche Atomgewichtsbestimmung besteht in der genauen Wägung eines Quarzkölbchens, in welchem eine genau gewogene Menge reinsten Silbers¹⁾ mit reiner Salpetersäure zunächst vollständig und verlustfrei gelöst wird. Aus der so weit wie möglich verdünnten *AgNO₃*-Lösung fällt man das Silber mit einer überschüssigen Menge der zu prüfenden Salzsäure als Silberchlorid aus. Dabei wird die Salzsäure jeweils kurz vor der Ausführung der Atomgewichtsbestimmung aus dem gereinigten *AgCl*-Vorrat frisch hergestellt. Die überstehende Lösung, bestehend aus Salzsäure und Salpetersäure wird vorsichtig aus dem Quarzkölbchen abgedampft, das *AgCl* getrocknet, geschmolzen und zur genauen Wägung gebracht. Unter Zugrundelegung des Atomgewichtes des Silbers (107'880) wird dann aus dem Gewichtsverhältnis *AgCl:Ag* das Atomgewicht des Chlors gefunden aus der Beziehung:

$$\text{Atomgewicht Chlor} = 107'880 \cdot \frac{\text{Gew. AgCl} - \text{Gew. Ag}}{\text{Gew. Ag}}$$

Wir haben zwei Bestimmungen mit dem photochemisch erzeugten Chlor und eine mit gewöhnlichem Chlor durchgeführt. Die zweite Bestimmung mit photochemischem Chlor wurde dabei in der Weise vor-

¹⁾ Das Silber kam in der Form von Kügelchen zu je 1 g zur Anwendung. Wir waren in der glücklichen Lage, dieselben einem kleinen Vorrat eines eigens für Atomgewichtsbestimmungen hergestellten Silberpräparates entnehmen zu können, der bei früherer Gelegenheit von Herrn Prof. O. HÖNIGSCHMID in München freundlichst zur Verfügung gestellt worden war.

genommen, daß das von der ersten Bestimmung her als $AgCl$ vorliegende Chlor nochmals vorübergehend in KCl verwandelt und in dieser Form nochmals durch Umkristallisieren aus Wasser—Aceton gereinigt wurde. Da diese Reinigungsmethode als äußerst wirksam hinsichtlich der Entfernung letzter Jodspuren erkannt ist, so ist mit der gefundenen guten Übereinstimmung der Wägungsergebnisse zugleich ein weiterer Beweis dafür erbracht, daß die ermittelten Atomgewichtswerte nicht etwa durch Jodspuren gefälscht sind. Die im einzelnen erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Chlor	Ag im Vakuum	AgCl im Vakuum	Atomgewicht des Chlors
1. Aus $HgCl_2$ mit photochemisch erzeugtem Chlor .	1'148950	1'526376	35'438
	0'984545	1'307952	35'437
2. Aus käuflicher HCl .	1'017400	1'351763	35'454

Der beim gewöhnlichen Chlor gefundene Wert von 35'454 ist um 0'003 Einheiten kleiner als der anerkannte Atomgewichtswert. Diese Tatsache erklärt sich daraus, daß wir eine Schmelzung des $AgCl$ im Chlor-Chlorwasserstoffstrom unterlassen haben. Diese Schmelzung des $AgCl$ vor der Wägung ist bei einer genauesten, absoluten Atomgewichtsbestimmung erforderlich, um winzige Spuren metallischen Silbers, die in dem in der beschriebenen Weise hergestellten Chlorsilber stets enthalten sind, in $AgCl$ zu verwandeln. Da es indessen bei den vorliegenden Versuchen lediglich auf die Differenz gegenüber gewöhnlichem Chlor ankommt, war es unwesentlich, daß diese Korrektur, die in beiden Fällen gleich groß ist, berücksichtigt wurde. Im übrigen sei zur Größe dieser Korrektur bemerkt, daß W. KUHN und H. MARTIN (loc. cit.) hierfür im Mittel mehrerer Versuche den Wert von 0'0038 Einheiten des Atomgewichtes feststellten. Der genannte Betrag stimmt mit dem in dieser Arbeit gefundenen Differenzbetrag von 0'003 zwischen dem für gewöhnliches Chlor gefundenen und dem anerkannten Atomgewichtswert gut überein. Diese Übereinstimmung wie auch die geringe Schwankung in den für das photochemische Chlor enthaltenen Atomgewichtswerten lassen erkennen, daß der Fehler in der Bestimmung höchstens etwa 0'001 Einheiten des Atomgewichtes beträgt. Dieser Fehler ist nicht vergleichbar mit

der Größe der festgestellten Atomgewichtsverschiebung, die, wie man aus der Tabelle entnimmt, eine Größe von 0'016₅ Einheiten des Atomgewichtes besitzt.

Wenn wir an Stelle des Atomgewichtes das Mischungsverhältnis, in welchem die Chlorisotopen Cl^{35} und Cl^{37} zugegen sind, angeben wollen, so brauchen wir nur zu überlegen, daß das Atomgewicht A eines Gemisches von a Atomen vom Gewicht 35 und b Atomen vom Gewicht 37 gleich ist

$$A = \frac{a \cdot 35 + b \cdot 37}{a + b}.$$

Hieraus erhalten wir für das Verhältnis $a:b$ durch Einsetzen der gefundenen Werte $A = 35'454$ und $A = 35'4375$ die Werte

3'41:1 (gewöhnliches Chlor) und

3'57:1 (photochemisches Chlor).

Man sieht daraus, daß das Mischungsverhältnis sich um 5'1% zugunsten des Cl^{35} verschoben hat. Die Verschiebung stimmt mit der allerdings mit geringerer Sicherheit auf optischem Wege bestimmten Verschiebung (vgl. S. 241) sogar genau überein.

Diskussion der Größe des Trenneffektes.

Wie wir in der Einleitung bereits ausführten, kommen für die Beurteilung der Größe des erzielten Anreicherungs-effektes grundsätzlich die folgenden Möglichkeiten in Frage:

1. Das Vorhandensein eines kontinuierlichen Untergrundes.
2. Geringe Zerfallswahrscheinlichkeit der in diskrete optische Anregungszustände übergeführten Moleküle.
3. Gegenseitige Überdeckung der Isotopenbändchen infolge starker Verbreiterung.
4. Störungen bei der chemischen Abtrennung der Reaktionsprodukte von unverändertem Ausgangsmaterial.
5. Photochemische Folgereaktionen (Kettenreaktionen).
6. Ungenaue Koinzidenz der eingestrahlten Wellenlänge mit der Wellenlänge der Absorptionsbande.

1. Was Punkt 1 betrifft, so zeigt bereits der S. 216 bis 218 durchgeführte Vergleich mit Phosgen, daß die Annahme eines starken kontinuierlichen Untergrundes als Erklärung für die Kleinheit des beobachteten Trenneffektes nicht in Frage kommt. Im genaueren läßt sich auf Grund einiger Absorptionenaufnahmen, die mit dem Eisenspektrum aufgenommen wurden, mit Sicherheit sagen, daß der Anteil der kontinuierlichen Absorption an der Gesamtabsorption bei ClO_2 im Gebiet der von uns benutzten Banden weniger als 50%, bei anderen Bänden sogar nur ganz wenige Prozent ausmacht. Trotzdem ist aber der an ClO_2 beobachtete Trenneffekt, der bei Berücksichtigung des Untergrundein-

flusses mindestens doch die Hälfte des theoretisch möglichen Betrages erreichen müßte, nur von ähnlich kleiner Größe wie die an Phosgen beobachteten Effekte¹⁾.

2. Die an zweiter Stelle genannte Möglichkeit der Annahme einer geringen Zerfallswahrscheinlichkeit für die diskreten Anregungszustände kommt als Erklärung für den geringen Anreicherungs-effekt gleichfalls kaum in Frage, da, wie früher bereits ausgeführt wurde (vgl. S. 218 bis 219), keinerlei Veranlassung für eine derartige Annahme besteht. Hierzu kann noch bemerkt werden, daß die mit den Linien $\lambda = 3650$ bis 3663 \AA zugeführte Energie im Betrage von $h\nu \cdot N_L = 77 \text{ kcal/Mol}$ auch für die angenommene Primärreaktion, den Zerfall in $O + ClO$, der nach Gleichung (2) (S. 222) ungefähr 60 kcal erfordert, bei weitem ausreichend ist.

3. Zu der Frage, in welchem Maße die Überlappung der Bändchen eine Verminderung des Trenneffektes verursachen konnte, ist zu bemerken, daß eine teilweise gegenseitige Überdeckung der Banden infolge ihrer natürlichen Form und besonders infolge der hinzukommenden Verbreiterung durch Prädissoziations-effekte zwar vorhanden ist, daß sie aber sicher ebenfalls nicht entfernt ausreicht, um die Kleinheit des Effektes zu erklären. Wir dürfen dies wiederum aus einem Vergleich mit dem analogen Falle bei Phosgen schließen: Dort konnte durch besondere Messungen²⁾ gezeigt werden, daß Trenneffekte von der hier beobachteten Größenordnung durch Bandenüberlappung quantitativ nur dann erklärt werden können, wenn die Banden so stark verbreitert sind, daß die Isotopenkomponenten bis fast zur Unkenntlichkeit miteinander verschmolzen sind. Da jedoch die Isotopieaufspaltung im ClO_2 -Spektrum in ausgezeichneter Weise nicht nur an der von uns benutzten Schwingungsbande, sondern sogar an einer großen Zahl von weiter im Kurzwelligen gelegenen, also noch stärker verbreiterten Banden (bis etwa 3000 \AA) beobachtet wird, so kann also der Überlappungseffekt, wie gesagt, hier tatsächlich keine ausschlaggebende Rolle gespielt haben.

4. Eine zusätzliche Zersetzung von ClO_2 bei der chemischen Abtrennung des photochemisch freigemachten Chlors vom unzersetzten ClO_2 ist mit Sicherheit nicht in nennenswertem Umfange eingetreten. Dieses geht einmal aus dem besonders geführten Nachweis hervor, daß HgJ_2 durch ClO_2 nicht verändert wird. Auf der anderen Seite ist das Chlordioxyd auch bei der an sich heftigen Reaktion des Chlors mit dem HgJ_2 unbeteiligt geblieben, wie ja zum einen Teil daraus hervorgeht, daß bei dieser Operation nicht die geringste

¹⁾ Die Effekte bei $COCl_2$ betragen bei der Anreicherung von Cl^{35} (Al-Linie $\lambda = 2816 \text{ \AA}$) 0.025 Einheiten (W. KUHN und H. MARTIN, loc. cit.), bei der Anreicherung von Cl^{37} (Be-Linie $\lambda = 2651 \text{ \AA}$) 0.011 Einheiten des Atomgewichtes (nach bisher unveröffentlichten Versuchen, vgl. S. 215, Anm. 2). Der Anteil der kontinuierlichen Absorption beträgt hierbei 75 bzw. 95% der Gesamtabsorption. Die auf Grund dieser Zahlen offensichtlich noch bestehende Diskrepanz zwischen dem Untergrundanteil und der eingetretenen Atomgewichtsverschiebung kann, wie eingangs dieser Mitteilung (vgl. S. 214 bis 216) erwähnt und erläutert wurde, durch verminderte Zerfallswahrscheinlichkeit der diskreten Anregungszustände bzw. durch Überlappung der Absorptionsbanden quantitativ gedeutet werden. Etwas Entsprechendes ist, wie sich zeigt, im Falle von ClO_2 nicht möglich. ²⁾ Anm. 2, S. 215.

Sauerstoffentwicklung beobachtet werden konnte, zum anderen Teil daraus, daß das gebildete $HgCl_2$ (und Jod) keine Stoffe, die aus HJ Jod frei machen würden, in irgendwie nennenswerten Mengen enthielt (vgl. S. 240). Das eine oder andere hätte aber der Fall sein müssen, wenn das bei der Operation gebildete Jod mit dem ClO_2 reagiert hätte. Diese Beobachtung deckt sich übrigens mit Angaben der Literatur¹⁾, die besagen, daß ClO_2 und Jod nur im feuchten Zustand miteinander reagieren.

5. Nach dem Fehlschlagen der bisher diskutierten Deutungsversuche liegt es zunächst nahe, die ausschlaggebende Ursache für die Geringfügigkeit des Trennergebnisses in reaktionskinetischen Komplikationen bei der photochemischen Reaktion selbst zu suchen. In der Tat war es ja auch nicht sicher vorauszusagen, ob die diesbezüglich ergriffenen Vorsichtsmaßnahmen wie die Wahl eines extrem niedrigen Arbeitsdruckes und die Darbietung von genügend Gefäßwand den erwarteten Erfolg wirklich zeitigen würden. Nun haben aber die im Anschluß an den eigentlichen Bestrahlungsversuch zur Klärung dieser Frage angeführten Prüfungen nicht den geringsten Anlaß gegeben, an der Wirksamkeit jener Maßnahmen zu zweifeln. Die im nachfolgenden etwas ausführlicher und in Zusammenhang gegebene Diskussion aller dieser Prüfungen wird diese Aussage in noch höherem Maße gesichert erscheinen lassen.

Was zunächst die unter den üblichen Versuchsbedingungen zu erwartende Ausbildung von Reaktionsketten betrifft, so hat die von uns ausgeführte Bestimmung der Quantenausbeute in bezug auf die Bildung von Sauerstoff und Chlor (vgl. S. 237 bis 239) klar gezeigt, daß eine Kettenreaktion von ins Gewicht fallender Kettenlänge bei unserer Versuchsanordnung mit Sicherheit unterdrückt war. Es ist auf Grund der etwa gleich 1 gefundenen Quantenausbeute unwahrscheinlich, daß überhaupt eine auch nur ein einziges Kettenglied lange Kettenreaktion abgelaufen ist, doch läßt die Meßgenauigkeit immerhin die Möglichkeit einer solchen offen. Eine so kurze Reaktionskette würde aber, wie man sich an Hand etwa des S. 222 wiedergegebenen Kettenschemas (2) bis (4) leicht überzeugt, den Trennungseffekt nur auf ein Drittel des idealen Höchstwertes ermäßigen können.

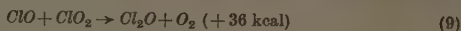
Unter solchem Gesichtspunkte betrachtet, ist die Möglichkeit einer schädlichen Wirkung etwaiger anderer Folge- und Nebenreaktionen, wie man sich an Hand der unter den Formeln (3) bis (10) (S. 222 bis 223) bereits angeführten und nachfolgend kurz diskutierten Reaktionsmöglichkeiten leicht überzeugt, als besonders gering zu bezeichnen. Trotzdem verlohnt sich eine Diskussion der in Frage kommenden Nebenreaktionen auf der Grundlage der diesbezüglich gemachten Beobachtungen, und zwar namentlich insofern als dabei neue Anhaltspunkte gewonnen werden, die auf das Fehlen einer auch nur kurzen Kettenreaktion hindeuten.

Wenn bei unserem Bestrahlungsversuch Nebenprodukte wie Cl_2O_6 oder Cl_2O entstanden wären und wenn ein solches Oxyd bei der späteren Entfernung des photochemisch entstandenen Cl_2 aus dem Reaktionsgemisch (vgl. S. 230) mit den bei dieser Operation anwesenden Reagenzien HgJ_2 , $HgCl_2$ und J_2 nicht reagiert hätte, also mit dem unzersetzten ClO_2 unverändert wieder ausgefroren worden wäre, so hätte, da die fraglichen Oxyde stöchiometrisch anders als ClO_2 zusammengesetzt sind, die in Wirklichkeit gefundene stöchiometrische Übereinstimmung zwischen

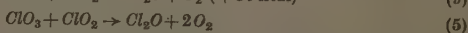
¹⁾ KÄEMMERER, Pogg. Ann. 138 (1869) 405.

der gebildeten Sauerstoff- und Chlormenge ($2O_2 + 1Cl_2$) nicht beobachtet werden können. (Von einer grundsätzlich möglichen Kompensation dieses Effektes durch gleichzeitige Bildung von Cl_2O_6 und Cl_2O im Verhältnis $3Cl_2O_6:2Cl_2O$, das ist insgesamt $2O_2:1Cl_2$, sei dabei abgesehen.) Wenn andererseits die in Frage stehenden Chloroxyde mit HgJ_2 , $HgCl_2$ oder J_2 reagiert hätten, so wären zwar die soeben präzisierten einfachen Verhältnisse unter Umständen unübersichtlich geworden; doch hätte sich in diesem Falle ein als Nebenprodukt entstandenes Chloroxyd in anderer Weise zu erkennen geben müssen, und zwar entweder bei der Prüfung auf O_2 -Bildung (vgl. S. 239 bis 240) anlässlich der Entfernung des Cl_2 aus dem Reaktionsgemisch (vgl. S. 230) oder aber durch die Bildung von Jod-Oxydationsprodukten. Da diese Prüfungen negativ bzw. praktisch negativ verliefen, so folgt aus der vorstehenden Überlegung insgesamt, daß unter den von uns gewählten Versuchsbedingungen andere Reaktionsprodukte als O_2 und Cl_2 tatsächlich nicht in nennenswerten Mengen entstanden sein können.

Wenn man will, kann man in der Tatsache, daß bei den Versuchen genau genommen etwas mehr O_2 als Cl_2 gefunden wurde ($O_2:Cl_2$, gefunden $1'7:0'7 = 2'4:1$, anstatt $2:1$), eine Andeutung dafür erblicken, daß vielleicht eine kleine Menge Chlormonoxyd etwa infolge der Reaktion



oder



gebildet wurde. Auf den Isotopentrenneffekt würden beide Reaktionen keinen Einfluß gehabt haben, weil das als Cl_2O vorliegende Chlor nach dem Mitgeteilten sich keinesfalls unter dem an das Quecksilber gebundenen Chlor befinden konnte.

Sollte nun bei unserem Versuch nebenbei wirklich Cl_2O entstanden sein¹⁾ und zwar im besonderen nach Gleichung (5), so würde das heißen, daß die Voraussetzung für einen Kettenmechanismus mit ClO_3 als Kettenträger (vgl. S. 222) auf der Grundlage der Reaktion



immerhin gegeben war. Da indessen eine mehrgliedrige Kettenreaktion mit Sicherheit ausgeschlossen ist, so mußte man in diesem Falle annehmen, daß das intermediär gebildete ClO_3 im wesentlichen nach der Reaktion (5) und außerdem vielleicht nach einer der Kettenabbruchreaktionen



oder



verschwand. Dabei würde nur die Reaktion (7) vermindert auf den Trenneffekt wirken. Es liegen aber Angaben vor, nach welchen Reaktion (6) gegenüber Reaktion (7) wegen der erheblichen Aktivierungswärme der letzteren Reaktion²⁾ bei Zimmertemperatur bevorzugt ist; desgleichen soll auch eine Vergrößerung an

¹⁾ Wie schon in den Ausführungen S. 240 zum Ausdruck gebracht wurde, konnte sich Cl_2O leichter als Cl_2O_6 dem Nachweis entziehen. Das hängt damit zusammen, daß Cl_2O_6 auffälliger Eigenschaften besitzt. Cl_2O_6 hätten wir vermutlich schon an seiner Farbe erkennen können.

²⁾ M. BODENSTEIN, E. PADELT und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 5 (1929) 209. M. BODENSTEIN und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) 5 (1929) 233.

Gefäßoberfläche die Bildung von Cl_2O_6 begünstigen¹⁾). Für das Auftreten von Cl_2O_6 haben wir aber andererseits keine Anzeichen gefunden. Die Diskussion betreffend Cl_2O -Bildung darf demnach auf die beiden Reaktionen (5) und (9) beschränkt bleiben, auf zwei mögliche Nebenreaktionen also, die in unserem Sinne gänzlich ungefährlich sind. Sie bewirken lediglich eine Verminderung der Ausbeute an freiem Chlor.

Insgesamt geht aus der vorstehenden Diskussion hervor, daß die bei der photochemischen Zersetzung von Chlordioxyd als Primärprodukte zu erwartenden OCI -Radikale und O -Atome unter den von uns angewandten Versuchsbedingungen offenbar sehr rasch und ohne größere Umwege, wahrscheinlich unter Mitwirkung der reichlich vorhandenen Gefäßoberfläche unter Bildung von Cl_2 - und O_2 -Molekülen abreagieren bzw. rekombinieren. Die durch die Beobachtung nicht ausgeschlossene Bildung von Cl_2O in kleinen Mengen erweist sich als eine den Trenneffekt nicht berührende Nebenreaktion. Für andere, den Trenneffekt vermindernde Komplikationen, insbesondere für das Auftreten von Kettenreaktionen können keine Anzeichen gefunden werden. Der Versuch, den beobachteten geringen Anreicherungseffekt als Folge von reaktionskinetischen Komplikationen bei der photochemischen Reaktion zu verstehen, ist damit ebenfalls fehlgeschlagen.

6. Demgegenüber läßt sich leicht zeigen, daß sich die Kleinheit des Effektes allein durch ungenaue und unrichtige Koinzidenz der eingestrahlten Lichtwellenlängen mit den Absorptionsbändchen des ClO_2 erklären läßt. Mangels eingehender Absorptionsmessungen, durch welche Aufschlüsse über die genauere Bandenform und -stärke erhalten werden könnten, können wir die erforderliche Abschätzung nur sehr roh vornehmen. Die Abschätzung wird aber ausreichen, um das Wesentliche zu zeigen. Die Verhältnisse sind skizzenhaft in Abb. 5 angedeutet. Es sind dort die Maxima der drei in Frage kommenden Absorptionsbändchen — ein Isotopendublett und die 35-Komponente eines weiteren, ebenso intensiv angenommenen Dubletts — im richtigen Abstand eingezeichnet, desgleichen die eingestrahlten Hg -Linien (vgl. auch Tabelle 1). Dabei sind die Bändchen der Einfachheit halber symmetrisch gezeichnet, also ohne den an sich vorhandenen steileren Abfall nach der kurzwelligen Seite hin. Die gewählte Bandenbreite entspricht übrigens roh dem Bilde, welches man z. B. aus der

¹⁾ M. BODENSTEIN und H.-J. SCHUMACHER, loc. cit., und M. BODENSTEIN, P. HARTECK und E. PADELT, Z. anorg. allg. Chem. 147 (1925) 233.

Photometerkurve in der Arbeit von FINKELNBURG (loc. cit.) erhält, ebenso wie aus Kurven, die auf Grund eigener Aufnahmen angefertigt wurden.

Wir haben, wie S. 221 bereits erwähnt, durch Aufnahmen des Hg -Bogens mit verschiedenen Belichtungszeiten und bei großer Spaltbreite festgestellt, daß die Intensitäten der drei Linien sich ungefähr wie

$$J_I : J_{II} : J_{III} \approx 3 : 1 : 1$$

verhalten. Wir führen jetzt die Abschätzung unter Zugrundelegung dieses Intensitätsverhältnisses aus.

Wir stellen uns vor, daß in dem ClO_2 -Gas vier Lichtquanten der Linie I (siehe Abb. 5) zur Absorption gebracht werden. Von den Linien II und III werden dann in derselben Zeit je $4/3$ Lichtquanten absorbiert werden, wenn man die vorhin gemachten Intensitätsangaben berücksichtigt sowie dem Umstand, daß der Absorptionskoeffizient des ClO_2 für alle drei Linien etwa denselben Betrag hat.

Wegen des natürlichen Mischungsverhältnisses der Chlorisotopen $Cl^{35} : Cl^{37} = 3 : 1$, dem auch in der Abbildung durch die relative

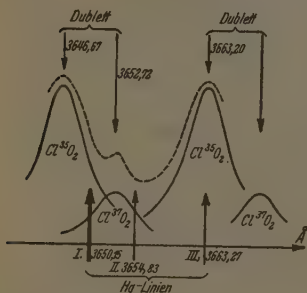


Abb. 5. Schematische Übersicht über die spektrale Lage der Hg -Linien relativ zur Lage der ClO_2 -Banden. Die Absorptionsbanden sind in willkürlicher Intensität, Breite und Form (symmetrisch) und unter Außerachtlassung des kontinuierlichen Untergrundes, jedoch unter Beachtung der Häufigkeit der Isotopen eingezeichnet. Die gestrichelte Kurve deutet die Absorptionskurve an, die durch Superposition der Einzelbanden zustande kommt.

Höhe der zusammengehörigen Komponenten eines Dubletts Rechnung getragen ist, dürfen wir, da die Linie I zwischen den Komponenten 35 und 37 liegt, erwarten, daß durch die vier Quanten der Linie I 3 Atome Cl^{35} und 1 Atom Cl^{37} freigemacht werden. Da ferner die Linien II und III annähernd mit Cl^{37} bzw. Cl^{35} -Banden koinzidieren, werden sie je weitere $4/3$ Atome Cl^{37} bzw. $4/3$ Atome Cl^{35} in Freiheit setzen. Insgesamt haben wir also:

$$(3Cl^{35} + 1Cl^{37}) + 4/3Cl^{37} + 4/3Cl^{35} = 13/3Cl^{35} + 7/3Cl^{37}$$

oder ein Mischungsverhältnis $Cl^{35} : Cl^{37}$ vom Betrage $13 : 7 \approx 2 : 1$. Dieses wäre gleichbedeutend mit einer gewissen Anreicherung von Cl^{37} .

Um dieses Ergebnis von etwas anderer Seite zu beleuchten, wollen wir es vergleichen mit demjenigen, welches man erhält, wenn man die in der Tabelle 1 nach KAYSER zitierten Linienintensitäten unter sonst gleichen Voraussetzungen zugrundelegt. Wenn wir die KAYSERSchen Angaben so auffassen, daß die wirklichen Intensitäten weit stärker als etwa nur proportional den angegebenen Zahlen ansteigen, so können wir die mit „6“ als relativ schwach gekennzeichneten Linien gegenüber den mit „10“ bezeichneten vernachlässigen und haben dann dementsprechend mit

$$J_I : J_{II} : J_{III} \approx 1 : 0 : 1$$

analog wie vorhin:

$$(3Cl^{35} + 1Cl^{37}) + 4Cl^{35} = 7Cl^{35} + 1Cl^{37},$$

also für das Mischungsverhältnis $Cl^{35} : Cl^{37}$ den Wert 7:1, was eine starke Anreicherung von Cl^{35} bedeuten würde. Wie eingangs dieser Arbeit erwähnt wurde, war auf Grund solcher Abschätzungen ein Trennungseffekt von ähnlicher Größe ursprünglich erwartet worden.

Bei Zugrundelegung der von uns selbst bestimmten relativen Linienintensitäten erwarten wir somit eine kleine Anreicherung von Cl^{37} , bei Zugrundelegung der von KAYSER angegebenen Intensitäten dagegen eine starke Anreicherung von Cl^{35} . Angesichts dieser Unstimmigkeit in der Abschätzung des zu erwartenden Mischungsverhältnisses ist es nicht weiter erstaunlich, daß der in Wirklichkeit gefundene Trennungseffekt recht klein ausgefallen ist. Es wäre nicht erstaunlich gewesen, wenn er sogar ein anderes Vorzeichen als das von uns beobachtete gehabt hätte. Jedenfalls aber wird der Betrag des gefundenen Effektes durch die Gegenüberstellung der eigenen Intensitätsmessungen mit den KAYSERSchen Angaben völlig verständlich.

Bei der vorigen Abschätzung ist im übrigen noch nicht berücksichtigt, daß die Bändchen in Wirklichkeit nicht genau symmetrisch sind, sondern daß sie, wie man durch genaue Betrachtung der Photometerkurven feststellt, trotz der bereits erheblichen Verbreiterung durch Prädissoziation noch einen nach der kurzwelligen Seite hin deutlich steileren Intensitätsabfall zeigen. Wenn man diese Tatsache berücksichtigt, darf man nicht mehr erwarten, daß die intensivste Linie I natürliches Isotopengemisch freimacht; vielmehr verschiebt sich dann die Wirkung dieser Linie zugunsten von Cl^{35} , und man übersieht leicht, daß sich dadurch das zuerst abgeschätzte Mengen-

verhältnis $Cl^{35}:Cl^{37}=2:1$ ohne weiteres auf 3:1 oder mehr, also in der Richtung auf den tatsächlich beobachteten Wert erhöhen kann. Durch Berücksichtigung der Abschattierung der Bändchen nach dem Langwelligen (nach rechts in Abb. 5) würden übrigens auch die in der Abbildung ungleichen Absorptionskoeffizienten für die drei Linien ähnlicher werden, indem dadurch die 37-Komponente des linken Dubletts an Intensität gewinnen würde.

Insgesamt folgt aus den vorstehenden Überlegungen, daß der beobachtete geringe Verschiebungseffekt sich auf Grund der relativen Intensitäten der drei eingestrahlten Quecksilberlinien und deren Koinzidenz mit den Isotopenkomponenten des ClO_2 -Spektrums völlig erklären läßt. Die zweifellos vorhandene teilweise Überlappung der Bändchen sowie die geringe kontinuierliche Absorption dürften außerdem im Sinne einer Effektverminderung wirksam, jedoch nicht ausschlaggebend sein.

Zusammenfassung.

Chlordioxyd wird mit monochromatischem ultraviolettem Licht (Quecksilber-Liniengruppe $\lambda=3650, 3655$ und 3663 \AA) zersetzt, in der Absicht, auf diesem Wege eine teilweise Trennung der Chlorisotopen durchzuführen; womöglich sollte hierdurch eine Verbesserung des bisher bei Phosgen erzielten photochemischen Trenneffektes bewirkt werden.

Die folgenden, der Literatur zu entnehmenden Daten ließen einen Versuch mit Chlordioxyd lohnend erscheinen:

1. Chlordioxyd ist stark lichtempfindlich.
2. Es besitzt ein im nahen Ultraviolett sehr intensives Bandenspektrum, welches erstens den Isotopieeffekt und zweitens die Erscheinung der Prädissoziation zeigt.
3. Die dem Bandenspektrum überlagerte kontinuierliche Absorption des ClO_2 ist, insbesondere im Gebiete der zu benutzenden Quecksilberlinien schwach relativ zum Diskontinuum.

Auf Grund des Isotopieeffektes im Bandenspektrum, der vorhandenen Lichtempfindlichkeit, der Prädissoziation und der großen Intensität der diskontinuierlichen im Verhältnis zur kontinuierlichen Absorption kann tatsächlich bei Benutzung einer geeigneten Bestrahlungslichtquelle eine gute Isotopentrennung erwartet werden.

Die Quecksilberlinie 3663.27 \AA , in der Zusammenstellung von KAYSER mit der Intensitätsangabe 10 bezeichnet, fällt genau mit

einer Absorptionsbande von $Cl^{35}O_2$ zusammen, die Linie $3650'15 \text{ \AA}$, ebenfalls mit Intensitätsangabe 10 bezeichnet, würde gewöhnliches Chlor freimachen, und die Linie $3654'83 \text{ \AA}$, mit Intensitätsangabe 6 versehen, fällt mit einer Bande von $Cl^{37}O_2$ zusammen. Auf Grund dieser Intensitätsangaben müßte eine starke Anreicherung von Cl^{35} bei Benutzung dieser Quecksilberlinien erwartet werden. Die KAYSER-schen Intensitätsangaben für diese Linien haben sich jedoch bei einer später von uns durchgeführten Nachprüfung als unzutreffend erwiesen.

Die Isolierung der genannten von den übrigen Quecksilberlinien erfolgte durch Lichtfilter.

Die Bestrahlung des Chlordioxydgases erfolgte bei einem Druck von 0.2 mm Hg in einem torusförmigen Quarzgefäß, welches mit Quarz-Raschigringen gefüllt war. Die primär im Anschluß an die Lichtabsorption entstehenden Molekülbruchstücke (wahrscheinlich ClO und O) erfahren so, bevor sie die Wand erreichen und dort deaktiviert werden, nur wenige Zusammenstöße mit ClO_2 -Molekülen (Unterdrückung der Reaktionsketten). Während der Bestrahlung wurde bei dem Druck von 0.2 mm Hg ein so starker Strom des ClO_2 -Gases durch das Bestrahlungsgefäß geschickt, daß nur etwa 2.5% des zur Bestrahlung gelangenden Gases photochemisch umgesetzt wurden.

Ein Vergleich der freigesetzten Menge von Sauerstoff und Chlor mit der Zahl der zur Absorption gebrachten Lichtquanten ergibt, daß die Quantenausbeute bei diesen Versuchsbedingungen recht genau gleich Eins war, ferner, daß als Reaktionsprodukte ausschließlich Sauerstoff und Chlor in stöchiometrischer Menge auftreten, daß insbesondere Chlorhexoxyd und andere Chloroxyde nicht in meßbarer Menge gebildet werden.

Eine quantitative Abtrennung des in dem bestrahlten Gase vorhandenen freien Chlors von dem unzersetzten ClO_2 wurde dadurch bewirkt, daß das Gemisch bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur über festes Quecksilberjodid geleitet wurde. Das Chlor wird hierbei unter Freisetzung von Jod zu Quecksilberchlorid gebunden, während das ClO_2 unverändert bleibt.

Es wird die Apparatur beschrieben, mit welcher nacheinander Chlordioxyd dargestellt, gereinigt, unter dem vorgeschriebenen Druck mit der vorgeschriebenen Geschwindigkeit durch das Bestrahlungsgefäß geleitet und bestrahlt werden kann und mit welcher schließlich aus dem bestrahlten Gasgemisch das freigesetzte Chlor ohne Möglichkeit sekundärer Umsetzungen herausgeholt werden kann.

An dem photochemisch freigesetzten und in Form von Quecksilberchlorid abgefangenen Chlor wurde eine Atomgewichtsbestimmung durchgeführt, und zwar auf gravimetrischem Wege, nachdem durch Herrn K. WIKLAND, Zürich, durch optische Untersuchung ein schwacher Effekt qualitativ festgestellt worden war. Nach der genauen gravimetrischen Atomgewichtsbestimmung zeigte das photochemisch erzeugte Chlor dem gewöhnlichen Chlor gegenüber eine Verminderung des Atomgewichtes um 0.016 Einheiten entsprechend einem Mischungsverhältnis $Cl^{35} : Cl^{37}$ von 3.57 gegen 3.41 im gewöhnlichen Chlor.

Der Umstand, daß auch bei diesem Versuch trotz der sonst günstigen optischen und chemischen Voraussetzungen nur ein schwacher Trennungsgrad erreicht wurde, wird darauf zurückgeführt, daß die das Cl^{37} freisetzende Quecksilberlinie 3655 Å entgegen den Angaben der Literatur fast ebenso intensiv ist wie die das Cl^{35} freisetzende Linie 3663 Å. Dies wiederum zeigt, daß eine wesentliche Verbesserung des Trennungsgrades erwartet werden darf, wenn beispielsweise die das Cl^{35} freisetzende Quecksilberlinie 3663 Å ausschließlich verwendet wird.

Herrn Dr. K. WIELAND, Zürich, sprechen wir auch an dieser Stelle unseren Dank aus für die freundlichst ausgeführte optische Atomgewichtsbestimmung, durch welche sehr rasch Aufschluß über die ungefähre Größe des erzielten Trennungseffektes erhalten wurde.

Die vorliegende Untersuchung wurde ausgeführt im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Universität Kiel.

Der übermolekulare Aufbau der Hydratcellulose¹⁾.

Die Einführung der B'ättchenmicelle in die Theorie der Deformationsvorgänge.

Von

B. Baule, O. Kratky und R. Treer.

(Mit 13 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 26. 6. 41.)

Es wird gezeigt, daß man sich bei Beachtung von Beweglichkeit und Kristallisationsfähigkeit der Fadenmoleküle das Zustandekommen einer micellaren Struktur bei der Fällung verständlich machen kann, in welcher kristalline Bereiche (Micellen) und amorphe Bereiche miteinander durch gemeinsame (durchgehende) Fadenmoleküle netzartig verhängt sind. Eine Prüfung und Verfeinerung der entwickelten Vorstellungen ist durch eine quantitative röntgenographische Verfolgung der bei der Deformation sich abspielenden Orientierungsvorgänge möglich. Eine auf der Annahme einer blättchenförmigen Gestalt basierende Theorie vermag den festgestellten Ordnungsverlauf innerhalb der Fehlergrenzen wiederzugeben. Charakteristische Effekte bei der Dehnung, wie das Ausquetschen von Wasser bei hochgequollenen Fäden, ferner der Betrag der maximalen Dehnbarkeit ergeben sich auch zwanglos aus der Theorie. Die schon in vorhergehenden Mitteilungen dieser Reihe angenommene Netzstruktur hat damit eine neuerliche Bestätigung erfahren.

Einleitung.

Das Studium des übermolekularen Aufbaues einer Substanz wird erst dann sinnvoll, wenn man eine genügend klare Vorstellung von der Struktur des Einzelmoleküls besitzt, eine Voraussetzung, die bei Cellulose in ausreichendem Maße erfüllt ist. Es darf seit mindestens einem Jahrzehnt als gesichert gelten, daß die Einzelmoleküle der Cellulose Ketten darstellen, die das Bauprinzip einer „Perlenschnur“ aufweisen. Die einzelnen „Perlen“, welche sich regelmäßig wiederholen, sind die ringförmig gebauten Glukosereste, die durch Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind. Es ist für derartige nach

¹⁾ IX. Mitteilung der Reihe „Über den micellaren Aufbau und die Deformationsvorgänge der Faserstoffe“. I., II., III., IV., V., VI., VIII. Mitteilung von O. KRATKY und Mitarbeitern. Kolloid-Z. 64 (1933) 213; 68 (1934) 347; 70 (1935) 14; 80 (1937) 139; 84 (1938) 149, 268; 88 (1939) 78. VII. Mitteilung: P. H. HERMANS, O. KRATKY und P. PLATZEK, Kolloid-Z. 86 (1939) 245. Die Mitteilungen werden im folgenden durch Angabe der Nummer (Mitt. I bis VIII) zitiert.

STAUDINGER so benannte „Fadenmoleküle“ charakteristisch, daß man nie eine Substanz mit Molekülen einheitlicher Gliederzahl vor sich hat, sondern stets Gemische von verschiedenen langen Ketten. Die Bezeichnung „Cellulose“ ist also ein Sammelbegriff für alle diese Molekülfäden, von ganz kurzen bis zu solchen von einigen tausend Glukoseresten. Bei Produkten, die schon eine chemische Einwirkung hinter sich haben, wie Zellstoff und aus Lösungen wiedergefällte Hydrat-cellulose (Kunstseide und Zellwolle), hat man es wohl meist mit mittleren „Polymerisationsgraden“ zu tun, die zwischen 200 und 1000 liegen¹⁾.

Nun sind wohl im Laufe der Zeit Gründe dafür beigebracht worden, daß es gewisse Abweichungen von dem skizzierten Idealbau gibt, wie den gelegentlichen Einbau veränderter Glukosereste, Verhängung zweier Molekülfäden durch Sauerstoffbrücken u. dgl. Solchen Feinheiten des molekularen Baues wendet die chemische Forschung weiterhin ihr Augenmerk zu. Trotz dieser Unsicherheiten ist unser Wissen über das Einzelmolekül aber zweifellos hinreichend, um uns zum Studium des übermolekularen Aufbaues zu berechtigen; dieses schließt sich durchaus zwanglos an das bisher Erreichte an.

Eine Aufklärung der übermolekularen Faserstoffstruktur würde eine wesentliche Lücke in der Physik der Aggregatzustände schließen. Vom gasförmigen, flüssigen, festen amorphen und festen kristallinen Zustand hat man, jedenfalls was die Geometrie der Molekülanordnung betrifft, recht konkrete Vorstellungen. Die Faserstoffe verhalten sich nun im festen Zustand in mechanischer Hinsicht vielfach sehr ähnlich wie die amorphen Festkörper, geben aber andererseits oft das Röntgendiagramm einer kristallinen Substanz. Es liegt also ein Zwischenzustand vor, über dessen Natur man sich vor einem Jahrzehnt noch höchst unklare und vielfach falsche Vorstellungen gemacht hatte. Man wird daher den Wunsch haben, ein befriedigendes Bild der Molekülanordnung in einem Faserstoff zu entwerfen. Erst wenn dies gelungen ist, wird man überhaupt daran denken können, eine Theorie der mechanischen Eigenschaften auf rationeller Basis aufzubauen.

¹⁾ Im vorliegenden Zusammenhang erübrigt es sich, auf diese recht allgemein bekannten Ergebnisse näher einzugehen. Zusammenfassende Darstellungen sind von berufenen Forschern wiederholt gegeben worden: z. B. H. STAUDINGER, Organische Kolloidchemie, F. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1940. K. H. MEYER, Die hochpolymeren Verbindungen, Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1940. H. MARK, Physik und Chemie der Cellulose, J. Springer, Berlin 1932.

Damit ist klar, daß einer solchen Zielsetzung auch ein unmittelbares technisches Interesse zukommt, denn für eine weitere Qualitätsverbesserung von Textilfasern ist es entscheidend, jene Grundlagen in die Hand zu bekommen, welche die mechanischen Eigenschaften wesentlich bedingen.

Wir gehen bei unseren Studien nicht von der festen Cellulose selbst aus, sondern von einer molekulardispersen Lösung derselben und versuchen, aus einer Betrachtung des Fällungsvorganges Folgerungen hinsichtlich des übermolekularen Aufbaues des gefällten festen Produktes zu ziehen. Es wird gezeigt werden, daß man bei Beachtung gewisser charakteristischer Eigenschaften der Fadenmoleküle auf diese Weise zu ganz bestimmten Aussagen über den räumlichen Aufbau der übermolekularen Struktur kommt. Die so gewonnenen Erkenntnisse bilden dann einen Rahmen, in welchen die hinterher am festen Körper selbst gemachten Beobachtungen eingefügt werden.

Wir beschränken unsere Untersuchungen damit auf wieder-gefallte Cellulose und es bleibt unerörtert, inwieweit sich die native Cellulose in ihrem übermolekularen Aufbau infolge ihrer noch vorhandenen histologischen Struktur vom hier entwickelten Bild unterscheidet.

Die Fällung der gelösten Cellulose, Bildung eines micellaren Netzes.

Am Anfang unserer Gedankengänge steht die Streitfrage, ob die vor allem in Betracht kommende Celluloselösung, die technische Viscose, wirklich molekulardispers ist. Diese Auffassung vertritt seit längerem STAUDINGER¹⁾, während SCHRAMEK²⁾ und LIESER³⁾ an eine micellare Verteilung glauben. Sie nehmen also an, daß Bündel von Fadenmolekülen die kinetischen Einheiten der Lösung bilden. Neuerdings hat BREDÉE⁴⁾ in einer zusammenfassenden kritischen Studie Gründe zugunsten des STAUDINGERSchen Standpunktes beigebracht, wobei er unter anderem von Ergebnissen der röntgenographischen

¹⁾ H. STAUDINGER und F. ZAPP, J. prakt. Chem. 156 (1940) 261. H. STAUDINGER und G. DAUMILLER, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 1995. H. STAUDINGER und F. REINECKE, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938) 2521. H. STAUDINGER, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937) 2514.

²⁾ W. SCHRAMEK, Papierfabrikant 36, Techn. Wiss. Tl. 1938, 226. W. SCHRAMEK und F. KÜTTNER, Kolloid-Beih. 42 (1935) 331.

³⁾ Th. LIESER, Cellulosechem. 18 (1940) 73. Kolloid-Z. 81 (1937) 234. Papierfabrikant 36, Techn. Wiss. Tl. 1938, 272.

⁴⁾ BREDÉE, Kolloid-Z. 94 (1941) 81. Vgl. auch die Erwiderungen: W. SCHRAMEK, Kolloid-Z. 94 (1941) 93 und Th. LIESER, Kolloid-Z. 94 (1941) 96.

Versuche CENTOLAS¹⁾ Gebrauch macht. Auch eigene röntgenographische Versuche sprechen in diesem Sinne²⁾.

Wir wollen den folgenden Überlegungen daher die Vorstellung einer im wesentlichen molekulardispersen Lösung zugrunde legen. Es sei aber bemerkt, daß man zu ganz gleichartigen Ergebnissen gelangt, wenn man im Sinne von SCHRAMEK gelöste Micellen annimmt. Ihre „Fransen“ müssen nur genügend lang sein und einen wesentlichen Anteil der Cellulosemenge ausmachen. Die Ergebnisse sind also davon unabhängig, ob die endgültige Entscheidung zugunsten von STÄNDER oder SCHRAMEK ausfällt.

Wir verstehen nun den Fällungsvorgang am besten, wenn wir zwei Eigenschaften des fadenförmigen Einzelmoleküls in den Vordergrund stellen: die Verknäuelungstendenz und die Kristallisationstendenz.

Die Verknäuelungstendenz ist eine Folge der freien Drehbarkeit. Dieses Prinzip sagt bekanntlich, daß durch einfache chemische Valenzen miteinander verbundene Atome um diese Valenzen rotieren können, womit dann auch eine Rotation der an diesen Atomen sitzenden Substituenten erfolgt. Dieser Eigenschaft der Valenzen an sich überlagert sich allerdings eine kräftemäßige Wechselwirkung der mit den beiden Atomen verbundenen Substituenten. Eine große Zahl verschiedenster physikalischer Untersuchungen (Temperaturverlauf der spezifischen Wärme, Temperaturabhängigkeit des Dipolmomentes, interferometrische Messungen mit Röntgen- und Elektronenstrahlen) haben ein experimentelles Material geliefert, das in seiner Gesamtheit keinen Zweifel darüber läßt, daß die freie Drehbarkeit als ein gültiges Prinzip, eine Eigenschaft der Valenzen an sich, anzuerkennen ist³⁾. Zur Diskussion steht in jedem einzelnen Falle nur, inwieweit diese freie Drehbarkeit etwa durch die räumliche Ausdehnung der Substituenten oder durch ihre kräftemäßige Wechselwirkung behindert ist.

Wir wollen das Prinzip nun auf die Valenzen anwenden, welche von den Brückensauerstoffen der Cellulosekette ausgehen (Abb. 1a): Wären die Valenzen am Sauerstoff gestreckt, so würde die Rotation um dieselben nur zu einer Drehung der Glukosereste um ihre eigene Achse führen und das ganze Molekül bliebe ebenfalls gestreckt. Wie wir nun sehr sicher aus Dipolmessungen, Röntgen- und Elektronen-

¹⁾ G. CENTOLA, Atti. X. Congr. intern. Chim., Roma 1938, 4, 117, 129, 138, 722, 728. ²⁾ O. KRATKY und A. SEKORA, noch unveröffentlicht. ³⁾ Bei-

spiele bei: H. A. STUART, Molekülstruktur. J. Springer, Berlin 1934.

beugung wissen, zeigen die Valenzen an Sauerstoff eine merkliche Winkelung. Betrachten wir das in Abb. 1a dargestellte Molekül in Richtung des Pfeiles, so sieht es so aus, wie in Abb. 1b schematisiert ist. Lassen wir nun eine Rotation um die Valenz 1—2 eintreten, so kann, wie Abb. 1c anschaulich macht, der Glukoserest G_1 alle Lagen auf dem Mantel des gezeichneten Kegels K_1 einnehmen. In gleicher Weise ergibt die Rotation um die andere Valenz 1—3 desselben Sauerstoffes für den Glukoserest G_2 alle Lagen auf dem Mantel des Kegels K_2 . Setzen wir das Verfahren fort, indem wir auch an den anderen Brückensauerstoffen die freie Drehbarkeit in Erscheinung treten lassen, so wird im ganzen ein irgendwie verknäueltes Molekül entstehen¹⁾.

Wenn nun auch im Falle der Cellulose diese Rotation recht weitgehend behindert sein sollte, so wird man für eine genügend lange Kette doch eine von der Geraden sehr weit abweichende Form finden. Die geringen gegenseitigen Verdrehungen der aufeinanderfolgenden Reste addieren sich, so daß in jedem größeren Abschnitt der Kette alle Richtungen vorkommen; d. h. aber, es

tritt eine verknäuelte Gestalt auf. Der Grad der Verkrümmung des Cellulosemoleküls, d. h. das Verhältnis von Dicke und mittlerem Krümmungsradius, wird aber wohl eher dem eines Haares als dem eines Wollknäuels entsprechen.

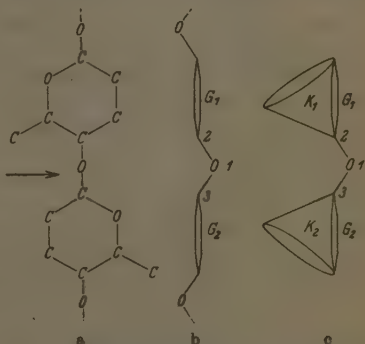


Abb. 1. Eine Rotation um die Valenzen des Brückensauerstoffes führt zu einer Verknäuelung des Moleküls.

¹⁾ Die hier gegebene Darstellung von der inneren Beweglichkeit von Fadenmolekülen entspricht den Vorstellungen, welche im Rahmen neuerer Theorien der Hochelastizität entwickelt wurden. Vgl. E. WÖHLISCH, Verh. Phys.-Med. Ges. Würzburg, N. F. 51 (1926) 53. Kolloid-Z. 89 (1939) 239. K. H. MEYER, G. v. SUSICH und E. VALKO, Kolloid-Z. 59 (1932) 208. K. H. MEYER und C. FERRI, Helv. chim. Acta 18 (1935) 570. E. GUTH und H. MARK, S.-B. Akad. Wiss. Wien 143 (1934) 445. Mh. Chem. 65 (1934) 93. Naturwiss. 25 (1937) 353. W. KUHN, Kolloid-Z. 68 (1934) 2; 76 (1936) 258. Angew. Chem. 52 (1939) 289.

Wenn sich derartige Molekülfäden berühren, so kann die zweite der hervorgehobenen Eigenschaften entscheidend in Erscheinung treten, nämlich die Kristallisationstendenz. Nun gehen wir bei unseren Betrachtungen von einer Lösung aus, in der nicht Moleküle der Cellulose selbst vorliegen, sondern die irgendwelche Verbindungen der Cellulose enthält. In der hier ausschließlich betrachteten Viscose — der Lösung, aus der man in der Technik Zellwolle herstellt — sind es z. B. Cellulosexanthogenatmoleküle. Diese zeigen nun eine so starke Solvatation, d. h. die Affinität zwischen den gelösten Molekülen und den Molekülen des Lösungsmittels ist so groß, daß einander in der Lösung berührende Fadenmoleküle nicht miteinander kristallisieren können: jeder vorübergehend gebildete Kristallverband würde durch die Solvatationskräfte wieder gesprengt. Wenn wir zu einer solchen Lösung aber Säure hinzufügen, so wird dadurch das Cellulosexanthogenat in die Cellulose übergeführt, und bei dieser überwiegt die Kristallisationstendenz über die Solvatation. Einander berührende Moleküle werden dann befähigt sein, einen Kristallverband zu bilden¹⁾. Wir wissen zwar nicht, aus wieviel Molekülen der kleinste wachstumsfähige Keim besteht, sicher werden wir aber zu einem qualitativ richtigen Bild kommen, wenn wir uns einmal vorstellen, daß schon zwei Fadenmoleküle kristallgitterartig miteinander „einschnappen“ können. Wenn sich zwei Moleküle in dieser Weise zunächst an einer Stelle gebunden haben (Abb. 2a), dann werden infolge der Brownschen Bewegung auch benachbarte Molekülteile in eine solche Lage kommen, daß unter Streckung ein Einschnappen in das Minimum der potentiellen Energie möglich ist. Bei zweien ja im allgemeinen ungleich langen Molekülen wird dann ein Verband gemäß Abb. 2b entstehen. Durch das Hinzutreten weiterer Moleküle kommen wir so recht zwangsläufig zu einem Gebilde, wie es durch Abb. 2c und 2d veranschaulicht wird. Es besteht aus einem kristallgittermäßig geordneten Kern, der Micelle, über welche Molekül-

1) Tatsächlich nimmt man die Ausfällung der Cellulose oft in zwei Schritten vor. Im ersten fügt man Ammonsulfat hinzu und bewirkt dadurch eine so starke Zurückdrängung der Solvatation, daß bereits das Xanthogenat ausfällt. Im zweiten Schritt erfolgt durch Erhitzen im gleichen Bad oder durch Zufügen von Schwefelsäure die vollständige Überführung in Cellulose. Das Gesamtergebnis wird aber von dieser Zweiteilung des Fällungsvorganges nicht beeinträchtigt. Da die Fällung tatsächlich auch in einem Zuge durchführbar ist und die Vorgänge dann leichter zu überblicken sind, haben wir für die obigen Darlegungen allgemeiner Natur diesen Weg gewählt.

enden, die Fransen hinausragen. Daß diese nicht auch kristallisieren können, hat geometrische Gründe. Wenn wir z. B. die Fransen 1 und 2 betrachten, so erkennen wir, daß infolge der zwischengelagerten Kette 3 der Abstand zwischen 1 und 2 zu groß ist. Da eine Kristallisation hier unmöglich ist, wird die Verknäuelungstendenz wieder zu ihrem Recht kommen, und es wird neben dem kristallisierten Bereich ein amorpher entstehen.

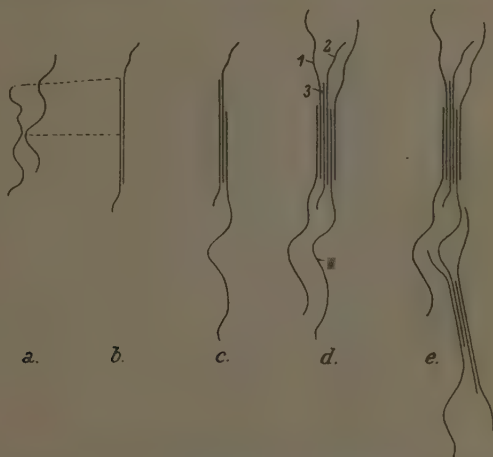


Abb. 2. Entstehung des micellaren Netzes aus einzelnen Fadenmolekülen mit innerer Beweglichkeit.

Die gegebene Beschreibung entspricht vollinhaltlich der Definition der Cellulosemicelle, welche P. A. THIESSEN gegeben hat¹⁾: „Das Cellulosemicell ist ein ultramikroskopischer Mischkristall von Celluloseketten verschiedener Länge. Die Enden der langen Ketten ragen aus dem Ende des Micells über die kürzeren hinaus (Fransenmicell). Die Fransen haben infolge der im Kern zwischengelagerten kürzeren Fäden so große seitliche Abstände, daß die VAN DER WAALSSchen Kräfte sie nicht mehr zusammenhalten, sie streben daher auseinander“.

¹⁾ P. A. THIESSEN, Angew. Chem. 51 (1938) 170, Diskussionsbemerkung zu einem Vortrag von HERMANS.

Wenn man zu einem solchen Teilchen weitere Fadenmoleküle hinzufügt, so wird man erwarten, daß Fransen des ursprünglichen Teilchens — vor allem wohl weit herausragende, wie z. B. das Molekül 4 in Abb. 2d — sich am Aufbau eines zweiten kristallinen Kernes beteiligen (Abb. 2e) und im weiteren Verlaufe schließlich ein Gebilde zustande kommt, in welchem kristalline und amorphe Bereiche miteinander verhängt sind, wie dies Abb. 3 anschaulich macht. Wir haben also eine neuartige Aggregatform vor uns, deren wesentliches Merkmal

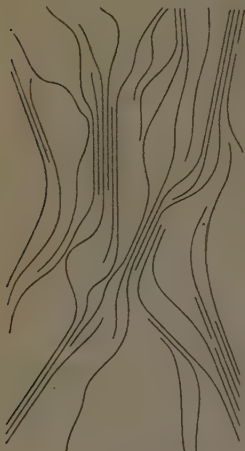


Abb. 3.

Schema des micellaren Netzes.

diese innige Verwebung von kristallinen und amorphen Anteilen ist. Wichtig erscheint dabei die Feststellung, daß nicht einfach ein Gemisch von Kristall und Schmelze vorliegt, sondern die langkettige Natur der Moleküle im Verein mit der Statistik der Zusammenlagerung zu einem so merkwürdigen Zustand der Materie geführt hat.

Ganz analoge Vorstellungen sind zuerst an nativer Cellulose in den Arbeiten von STAUDINGER und SIGNER¹⁾, GERNGROSS und HERRMANN²⁾, FREY-WYSSLING³⁾, FREUDENBERG⁴⁾, KRATKY und MARK⁵⁾, GUTH und ROGOWIN⁶⁾ und SAUTER⁷⁾ entwickelt worden⁸⁾. Besonders überzeugend lassen sie sich aber für die wiedergefällten Produkte aus der Entstehung begründen.

Es ist nach dem Gesagten ohne weiteres verständlich, daß bei der Ausfällung nicht sofort eine maximale Kristallisation eintritt. Von der Bildung einer gefällten Phase wird man in dem Moment sprechen können, wo genügend „Haftpunkte“ oder Kristallisationszentren vorhanden

¹⁾ H. STAUDINGER und R. SIGNER, Z. Kristallogr. A **70** (1929) 193; Angew. Chem. **42** (1929) 71. ²⁾ O. GERNGROSS und K. HERRMANN, Z. physik. Chem. (B) **10** (1930) 371; Kolloid-Z. **60** (1932) 276. ³⁾ A. FREY-WYSSLING, Protosplasma **25** (1936) 261. ⁴⁾ K. FREUDENBERG, Papierfabrikant **35** (1937) 1. ⁵⁾ O. KRATKY und H. MARK, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 129. ⁶⁾ E. GUTH und ROGOWIN, S.-B. Akad. Wiss. Wien **145** (1936) 531. ⁷⁾ E. SAUTER, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 129. ⁸⁾ Zusammenfassende Darstellung: O. KRATKY, Angew. Chem. **53** (1940) 153.

sind, um das ganze Gebilde zusammenzuhalten, wobei noch viel vom ursprünglichen Lösungsmittel in den Fransenanteilen vorhanden sein kann.

Tatsächlich bildet sich bei der Fällung zunächst ein Faden, welcher nur 10 bis 20% Cellulose enthält, von der wieder nur ein kleiner Teil in kristallisierter Form vorliegt. Erst in dem Maße, wie man durch Trocknung das Lösungsmittel entfernt, werden sich weitere Moleküle zur Kristallisation finden, und es wird ein dichteres und zu einem höheren Prozentsatz kristallines Gebilde entstehen, das einigermaßen mit einer nativen Faser vergleichbar ist. Die beträchtliche Zunahme der Menge des kristallisierten Anteiles beim Trocknen konnte auch röntgenographisch nachgewiesen werden¹⁾.

Es ist durchaus angebracht, bei dem in Abb. 3 dargestellten Gebilde von einer Netzstruktur zu sprechen, denn es werden die starren, kristallinen Bereiche, die Micellen, durch die als „Scharniere“ wirkenden beweglichen Fransenanteile zusammengehalten.

Die Besprechung des Fällungsvorganges hat mithin bei Beachtung charakteristischer Eigenschaften der Fadenmoleküle zu einer recht konkreten Vorstellung für die übermolekulare Cellulosestruktur geführt. Sie deckt sich vollständig mit derjenigen, welche in den vorhergehenden Mitteilungen über den Deformationsmechanismus der Faserstoffe²⁾ zugrundegelegt wurde.

Überblick der Deformationstheorie bei Zugrundelegung von blättchenförmigen Micellen.

Wenn man ein micellares Gebilde der Art von Abb. 3 dehnt, so werden sich die langgestreckten kristallinen Bereiche, die Micellen, in die Dehnungsrichtung hineindrehen und werden schließlich, falls der Faden oder Film nicht früher reißt, mehr oder weniger parallel gelagert sein. Es ist einleuchtend, daß ein quantitatives Studium dieses Vorganges eine Prüfung und Verfeinerung des entworfenen Schemas ermöglicht. Tatsächlich ist in den vorangegangenen Mitteilungen gezeigt worden, daß man aus dem Verhalten der Hydrateellulose bei der Deformation zur Annahme einer Netzstruktur vom Typus der Abb. 3 geführt wird, und zwar allein schon aus den Deformationsversuchen ohne irgendwelche Zuhilfenahme von Überlegungen, die

¹⁾ Bisher unveröffentlichte Versuche von O. KRATKY und R. TREER.

²⁾ Vgl. insbesondere V, VII, VIII, ferner O. KRATKY, Z. f. Papier, Pappe, Cellulose und Holzstoff 56 (1938) 149.

den Fällungsvorgang behandeln. In quantitativer Hinsicht blieben aber dennoch zwischen den Experimenten und der Theorie gewisse Diskrepanzen bestehen, die eine Vertiefung der Deformationstheorie wünschenswert machen. Eine solche wird in der vorliegenden Mitteilung versucht, und es ergibt sich nun in allen wesentlichen Punkten eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie.

Auf röntgenographischem und polarisationsoptischem Wege feststellbar ist die Richtungsverteilung der kristallinen Bereiche, und eine Deformationstheorie wird daher vor allem diesbezügliche Aussagen machen müssen. Wenn HERMANS¹⁾ neuerdings hervorhebt, daß der Mechanismus der Orientierung ein molekularer sei, so beinhaltet diese Behauptung keinerlei Gegensatz zu unserem im Anschluß an die vorhergehenden Arbeiten gemachten Versuch, die Richtungsverteilung der Micellen im Verlauf der Dehnung zu berechnen. Es ist durchaus eine Frage der Zweckmäßigkeit bzw. des Standpunktes, ob man bei Beschreibung der Deformation vor allem die Folgerungen betreffend die röntgenographisch erkennbare Orientierung der Micellen ausarbeitet oder sich vor allem mit den Vorgängen innerhalb der amorphen Bereiche beschäftigt. Uns erschien die erstere Betrachtungsweise zweckmäßiger, weil sie eine zuverlässige quantitative Grundlage für die weitere Erforschung liefert. HERMANS hatte als Hauptgrund gegen die micellare Betrachtungsweise angeführt, daß die Micellen zum größten Teil erst bei der Deformation entstehen²⁾ („Kautschuk-effekt“). Nun haben aber neuere röntgenographische Messungen gezeigt³⁾, daß in erster Näherung bei der Dehnung keine Kristallisation

1) P. H. HERMANS, *Cellulosechem.* 18 (1940) 97; *Naturwiss.* 28 (1940) 223.

2) P. H. HERMANS und P. PLATZEK, *Z. physik. Chem. (A)* 185 (1939) 260.

3) Unveröffentlichte Versuche von O. KRATKY und R. TREER. In diesem Zusammenhang ist eine Bemerkung zu erwähnen, die in der vorhergehenden Mitteilung VII, S. 246 gemacht wurde: „Im ungedehnten und wenig gedehnten Zustand erhält man . . . nur Diagramme, welche für die Bestimmung des Ordnungszustandes der Cellulose wenig geeignet sind. Die Interferenzen des Wassers dominieren nämlich an Intensität sehr beträchtlich und die schwächeren Celluloseinterferenzen sind außerdem stark verbreitert. Man kann daraus schließen, daß bei so hohen Quellungsgraden keine exakte gittermäßige Ordnung vorliegt oder zumindest die exakt gittermäßig geordneten Bereiche sehr klein sind. Erst bei Dehnungen über 80%, wo der Dehnungsvorgang selbst bereits zu einer weitgehenden Entquellung führt, treten die Celluloseinterferenzen einigermaßen intensiv und scharf hervor“. Ergänzend ist nunmehr festzustellen, daß kein Anhalt mehr für eine mangelnde gittermäßige Ordnung bei hohen Quellungsgraden vorliegt, wohingegen die zweite mögliche Erklärung für die schlechte Sichtbarkeit der Celluloseinterferenzen des hoch-

stattfindet, sondern im wesentlichen die vorher schon vorhandenen kristallinen Bereiche orientiert werden. Selbst wenn man aber Versuchsbedingungen finden sollte, unter welchen beim Dehnen eine erhebliche Kristallisation erfolgte, so wäre dies kein Grund, unsere Betrachtungsweise zu verlassen.

Wir gehen bei unseren Überlegungen von einem homogenen Kontinuum aus, das einer affinen Verzerrung unterworfen wird. Man versteht darunter eine Deformation des Raumes, bei der jedes noch so kleine Volumelement im gleichen Verhältnis verändert wird, wie ein beliebig größeres. Tatsächlich muß aber jeder reale Körper beim Übergang zu immer kleineren Volumelementen Abweichungen von der streng affinen Verzerrung erkennen lassen. Bei einer Flüssigkeit etwa werden bei Anwendung mäßiger Kräfte die Moleküle unverändert bleiben: beim micellaren System sind es die kristallinen Bereiche, die sich wie starre Körper verhalten werden. Aber wenn sie so auch selbst in ihrer Form keine Veränderung erleiden, so werden sie bei Annahme einer affinen Verzerrung ihrer Umgebung in ihrer Richtung verändert. Dieser Ansatz entspricht dem seinerzeit behandelten 1. Grenzfall (Mitt. I), wo der gleichen Annahme die Fassung gegeben wurde, daß die starren Micellen frei schwebend in einem Zwischenmedium eingebettet seien, welches bei der Dehnung eine Deformationsströmung ausführt und dabei die Micellen infolge der Reibungskräfte in die Dehnungsrichtung hineindreht.

Ein derartiger Ansatz berücksichtigt zunächst in keiner Weise die Verhängung der Micellen untereinander. Tatsächlich führt er zur Folgerung, daß zwei hintereinander liegende Micellen gleicher Richtung sich bei genügend weit getriebener Dehnung stets voneinander entfernen. Wenn nun andererseits die Vorstellung des micellaren Netzes zu Recht besteht, so müssen wir erwarten, daß diesem Voneinanderentfernen in dem Moment eine Grenze gesetzt ist, wo der die beiden Micellen verbindende Fransenbereich gestreckt ist. Wir haben also bestimmte Grenzen der Dehnbarkeit zu erwarten, die im übrigen

gequollenen Fadens, die Kleinheit der Kristallite, wohl innerhalb bestimmter Grenzen bestehen bleibt. Es muß aber hervorgehoben werden, daß der visuelle Vergleich von Diagrammen, welche bei fortschreitender Dehnung an hochgequollenen Fäden erhalten werden, leicht die Vorstellung eines Neuentstehens der Celluloseinterferenzen erwecken, während das immer bessere Hervortreten in Wahrheit hauptsächlich auf das Schwächerwerden der Wasserinterferenzen infolge der Entquellung zurückzuführen ist.

davon abhängig sind, in welchem Zustand sich der Fransenbereich zu Beginn der Dehnung befindet (ziemlich gestreckt, verknäuelte, aufgequollen). Im Falle eines hochgequollenen Fadens wird man erwarten müssen, daß die Streckung der Fransenbereiche mit einem Ausquetschen von Wasser verbunden ist.

Aus diesen Hinweisen ergibt sich der folgende Plan für die weitere Untersuchung. Zunächst werden die Ergebnisse der Theorie der affinen Verzerrung kurz zusammengestellt. (Bezüglich der Einzelheiten der Rechnung sei auf den Anhang verwiesen.) Dann werden wir zeigen, daß mit ihrer Hilfe der Orientierungsverlauf bei der Dehnung befriedigend wiedergegeben werden kann, und schließlich haben wir zu untersuchen, ob tatsächlich die Erscheinungen zutreffen (Grenze der Dehnbarkeit, Entquellung beim Dehnen usw.), die zu erwarten sind, wenn einem netzartigen micellaren System eine affine Verzerrung aufgezwungen wird.

Die Theorie der affinen Verzerrung wurde seinerzeit (Mitt. I) für den Fall stäbchenförmiger Micellen entwickelt, deren Dicke sehr klein ist im Vergleich zur Länge. Sie führt auf die einfache Formel:

$$F_1(\alpha) = \frac{v^3}{(1 + (v^3 - 1) \sin^2 \alpha)^{3/2}} \quad (1)$$

Dabei wurde die Häufigkeit einer Micellrichtung vor der Dehnung gleich 1 gesetzt und bedeutet $F_1(\alpha)$ die Häufigkeit einer Micellrichtung nach der Dehnung, die mit der Dehnungsrichtung den Winkel α einschließt; v ist der Dehnungsgrad, d. h. das Verhältnis der Endlänge zur Ausgangslänge. Während sich diese Formel als sehr geeignet zur Beschreibung der Deformationsvorgänge an hochgequollenen Celluloseestern erwiesen hat (Mitt. I, III, VIII), deckt sie das Verhalten von Hydratcellulosefäden bei der Deformation sicher nicht (Mitt. III, VII).

Man kann nun versuchen, eine bessere Übereinstimmung dadurch zu erzielen, daß man die Annahme unendlich dünner Stäbchen fallen läßt, d. h. die Form den tatsächlichen Verhältnissen annähert. Ein erster Versuch in dieser Richtung findet sich schon in der ersten Mitteilung dieser Reihe (Mitt. I, S. 221), wo der Einfluß einer endlichen Stäbchendicke abgeschätzt wurde; es ergab sich, daß bei mäßig langgestreckter Gestalt, d. h. schon bei dem Achsenverhältnis von 1:5, die Abweichungen von der obigen Formel nicht mehr ins Gewicht fallen.

Mathematisch besonders gut behandelbar ist der Fall der Stäbchen von endlicher Dicke und rotationsellipsoidischer Gestalt. Eine dies-

bezügliche Rechnung hat neuerdings OKA¹⁾ auf streng hydrodynamischer Grundlage durchgeführt. Seine Formel ist für den Grenzfall unendlich dünner Ellipsen mit der obigen Beziehung (1) identisch und führt bei endlicher Dicke zu zahlenmäßig sehr ähnlichen Ergebnissen, wie die seinerzeit von dem einen von uns durchgeführte Überschlagsrechnung. Es ist also das Ergebnis bestätigt, daß schon im Falle einer mäßig langgestreckten stäbchenförmigen Gestalt Abweichungen von Formel (1) vernachlässigbar klein sind. Die Berücksichtigung der endlichen Stäbchendicke kann demnach die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie nicht verbessern. Dennoch ist es möglich, mittels der affinen Verzerrung zu einer guten Beschreibung der Orientierungsvorgänge zu gelangen. Den wesentlichen Hinweis, von welcher Voraussetzung hinsichtlich der Micellform wir dabei auszugehen haben, entnehmen wir aus der Betrachtung der Abb. 6. Wie man schon visuell erkennt und sich einwandfrei aus den Photometerkurven ergibt, zeigt die erste paratrophe Interferenz A_0 durchweg eine kleinere Streuung um die Mittellage als die nächsten Äquatorinterferenzen A_3 und A_4 . Eine qualitative Überlegung macht es nun plausibel, daß ein solcher Effekt dann zu erwarten ist, wenn die Micellen langgestreckte Blättchen darstellen, wobei A_0 etwa der Blättchenebene entspricht und A_3 und A_4 annähernd senkrecht zur Blättchenebene und parallel zur Längsrichtung verlaufen (Abb. 4). Nun ist längst bekannt, daß die Micellen der Hydratcellulose tatsächlich blättchenförmig sind und die genannte Zuordnung besteht. Wie nämlich BURGNI und KRATKY²⁾ zeigen konnten, erhält man durch Walzen von Cellulosefilmen eine höhere Orientierung, d. h. eine Ordnung nach zwei Achsen. Wenn die gewöhnliche Faserstruktur vergleichbar ist der Ordnung, die in einem Bündel von Bleistiften herrscht, in welchem die Aufschriften nach beliebigen Richtungen gekehrt sind, so entspricht die höhere Orientierung einem gleichen

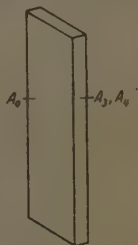


Abb. 4. Der kristalline Bereich hat Blättchengestalt. A_0 bildet die Blättchenebene, A_3 und A_4 stehen annähernd normal auf dieser und parallel der Längsrichtung.

¹⁾ S. OKA, Kolloid-Z. 86 (1939) 242. ²⁾ A. BURGNI und O. KRATKY, Z. physik. Chem. (B) 4 (1929) 401; vgl. auch O. KRATKY und H. MARK, Z. physik. Chem. (B) 36 (1937) 129.

Bündel, in dem jedoch die Aufschriften alle nach der gleichen Richtung gedreht wurden. Eine solche doppelte Ausrichtung konnte also durch Walzen bei Hydratcellulosefilmen erzielt werden, und zwar lag A_0 stets — mit einiger Streuung natürlich — in der Walzebene, A_3 und A_4 annähernd parallel zur Walzrichtung und normal zur Walzebene.

Diese Feststellung wurde damals dahingehend gedeutet, daß die Micellen Blättchen sind, deren längste Kante stets in der Dehnungsrichtung liegt und deren zweitlängste mit der ersteren die Ebene A_0 bildet. Die zur Längsrichtung des Blättchens parallelen Ebenen A_3 und A_4 konnten in ihrer Lage relativ zu A_0 auf dem Wege der Gitterbestimmung genau festgelegt werden. Betrachtet man das Blättchen in der Richtung seiner längsten Achse, also projizierend, so haben die Ebenen A_0 , A_3 und A_4 die in Abb. 5 ersichtliche gegenseitige Lage.

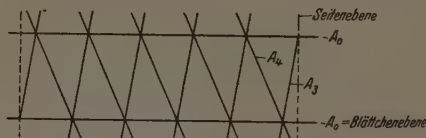


Abb. 5. Spuren von A_0 , A_3 , A_4 und der „Seitenebene“ bei Betrachtung in der Längsrichtung der Micelle.

A_3 und A_4 bilden also mit A_0 tatsächlich Winkel, die von 90° nicht sehr weit abweichen. Wir wollen im folgenden jene Ebene, welche genau senkrecht auf A_0 steht und parallel der Längsrichtung verläuft, als Seitenebene bezeichnen. Ihre Spur ist in Abb. 5 eingezeichnet.

Bei dieser Sachlage ergibt sich der Wunsch, die Folgerungen aus einer affinen Deformation des Mediums unter der Annahme zu ermitteln, daß blättchenförmige Micellen vorliegen. Eine solche Rechnung wurde zunächst für den einfachsten Fall durchgeführt, daß die Blättchen unendlich dünn und sehr viel länger als breit sind. Wir stellen hier die wichtigsten Ergebnisse zusammen.

Der Orientierungsverlauf der Blättchenebene bei fortschreitender Dehnung wird durch die Formel wiedergegeben:

$$F_2(\alpha) = \frac{v^{3/2}}{[1 + (v^3 - 1) \cos^2 \alpha]^{3/2}} \quad (2)$$

Dabei bedeutet $F_2(\alpha)$ die Dichte der Repräsentationspunkte auf der „Lagenkugel“¹⁾ im Polabstand α . Durchleuchtet man normal zur Dehnungsrichtung, so tritt auf dem DEBYE-SCHERRER-Kreis der mit der Blättchenebene zusammenfallenden Netzebene diese Verteilung in Erscheinung, wobei ein Punkt, welcher auf dem DEBYE-SCHERRER-Kreis gemessen den Äquatorabstand β besitzt, einem Punkt der Lagenkugel mit einem Polabstand α entspricht, der sich aus der Beziehung

$$\cos \alpha = \cos \vartheta \cdot \sin \beta \quad (3)$$

ergibt (Mitt. I). Darin bedeutet ϑ den Glanzwinkel. Für einzelne Dehnungsgrade ist der nach (2) und (3) berechnete Intensitätsverlauf für A_0 in Abb. 6 wiedergegeben (untere ausgezogene Kurven).

Die Verteilung für die Seitenebene ist nicht durch einen geschlossenen Ausdruck darstellbar, läßt sich aber, wie im Anhang gezeigt wird, rechnerisch ermitteln. Genähert ist diese Verteilung dann vor allem für die Ebene A_3 maßgeblich, die nur einen kleinen Winkel mit der Seitenebene einschließt. Zum Intensitätsverlauf längs der DEBYE-SCHERRER-Kreise von A_3 gelangt man dann wieder mittels der Beziehung (3). Die oberen der ausgezogenen Kurven in Abb. 6 geben dann den Verlauf für A_3 für einige Dehnungsgrade wieder.

Wie wir erkennen, führt die Theorie tatsächlich zu dem Ergebnis, daß die Orientierung der Blättchenebene sehr viel schneller erfolgt, als die der Seitenebene, womit — zunächst einmal qualitativ — ein Effekt erfaßt werden konnte, der bei den früheren Ansätzen unberücksichtigt geblieben ist.

Die experimentelle Prüfung der Deformationstheorie.

Eine quantitative Prüfung der eben skizzierten und im Anhang im einzelnen durchgerechneten Theorie erfolgte an Hand des in einer vorangegangenen Mitteilung niedergelegten Materials über die Untersuchung von HERMANSSchen Hydratcellulosefäden²⁾. Dieses entstammte einer nach einem gemeinsamen Plan durchgeführten Arbeit, in der HERMANS die Faserpräparate herstellte und KRATKY und TREER dieselben röntgenographisch untersuchten.

Die Dehnungen wurden an Fäden in verschiedenen Quellungsständen vorgenommen. Die Anregung zu dieser Variation bot die

¹⁾ Bezüglich der Begriffe, welche sich auf die Röntgenuntersuchung von Polykristallen beziehen, vgl. M. POLANYI, Z. Physik 7 (1921) 149. ²⁾ P. H. HERMANS, O. KRATKY und R. TREER, Kolloid-Z. im Druck.

Beobachtung von HERMANS und PLATZEK¹⁾, daß, wie aus Messungen der Doppelbrechung sowie der Quellungsanisotropie zu schließen, bei gleicher Dehnung eine um so bessere Orientierung erzielt wird, je höher der Quellungsgrad ist, bei dem die Dehnung durchgeführt wird. Dieses Ergebnis konnte auch auf röntgenographischem Wege bestätigt werden. Wir machen es uns nun zur Aufgabe, sowohl den Ordnungsverlauf bei einem bestimmten Quellungsgrad als auch die Unterschiede in der Orientierungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Quellungsgraden quantitativ zu deuten.

Die Dehnung wurde an Fäden in folgenden Quellungszuständen vorgenommen:

1. lufttrocken,
2. nach Lufttrocknung wieder gequollen (Quellungsgrade $q = \text{etwa } 2$),
3. frisch aus Xanthogenat regeneriert (also noch nicht vollständig entquollen; $q = \text{etwa } 6$),
4. frische Xanthogenatfäden ($q = \text{etwa } 12$).

In den Fällen 1, 2 und 3 wurde gleich nach der Dehnung die Orientierung des kristallisierten Anteiles untersucht. Außerdem erfolgte in den Fällen 2, 3 und 4 anschließend an die Dehnung eine Trocknung an der Luft und nach dieser die Aufnahme des Röntgenogrammes. Bei der Dehnung gemäß 1 und 4 wurde also nur im trockenen bzw. getrockneten Zustand das Röntgenbild aufgenommen, bei 2 und 3 sowohl im gequollenen Zustand als auch nach anschließender Trocknung.

Außer der Verfolgung des Ordnungsverlaufes in allen Fällen wurde bei 2 und 3 außerdem untersucht, ob die an die Dehnung anschließende Trocknung eine Orientierungsänderung bewirkt.

Die Auswertung der Diagramme erfolgte teils auf photometrischem Wege, teils visuell. Im ersteren Falle wurde der Intensitätsverlauf längs der DEBYE-SCHERRER-Kreise von A_0 (Blättchenebene) sowie von A_3 (nahe der Seitenebene) vermessen, im letzteren Fall wurde im Wege des visuellen Vergleichs mit photometrierten Aufnahmen jener vom Maximum aus gerechnete Winkel α_h geschätzt, bei welchem die Intensität von A_0 auf die Hälfte ihres Höchstwertes

¹⁾ P. H. HERMANS und P. PLATZEK, Kolloid-Z. 87 (1939) 296; 88 (1939) 172; 89 (1939) 344, 349; Z. physik. Chem. (A) 185 (1939) 260.

abgesunken ist. In der vorhergehenden Mitteilung konnte gezeigt werden, daß eine solche Schätzung ausreichend genau ist.

Zum besseren Verständnis geben wir nochmals in großen Zügen eine Beschreibung der schon früher mitgeteilten Versuche und schließen daran den Vergleich mit der neu entwickelten Theorie an.

Serie I. Versuche an lufttrockenen Fäden.

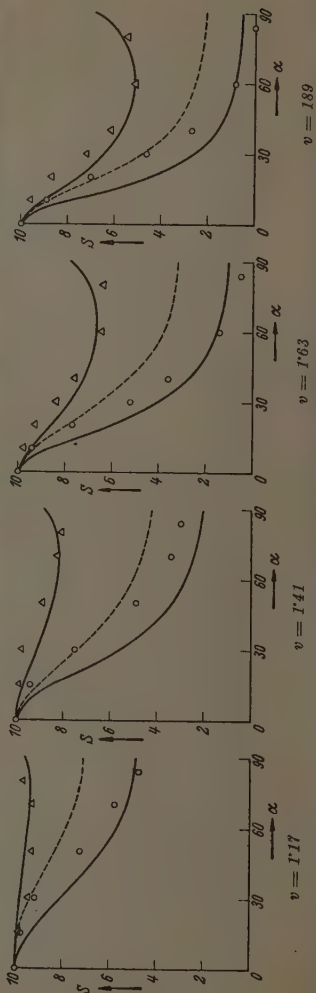
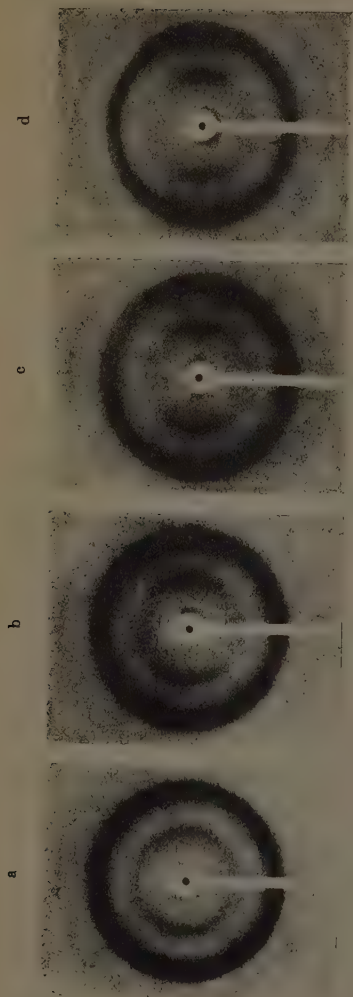
Die lufttrockenen Fäden werden im SCHOPPERSchen Dynamometer auf den gewünschten Dehnungsgrad gebracht. Nach Entspannung erfolgt eine Rückschrumpfung, die nach einigen Tagen zu einem bestimmten Endwert führt. Dieser wird der Berechnung des Dehnungsgrades zugrundegelegt.

Die Abb. 6a bis 6e zeigen für solche Präparate den durch Photometrieren der Röntgendiagramme festgestellten Schwärzungsverlauf längs A_0 und A_3 und vergleichen ihn mit der Theorie. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Unsicherheiten bei der Vermessung der Interferenzintensitäten¹⁾ durchaus befriedigend. Die Deformationstheorie, welche von den Annahmen langgestreckter, blättchenförmiger Micellen und einer affinen Verzerrung des umgebenden Mediums ausgeht, kann mithin das wirkliche Verhalten von lufttrockenen gedehnten Hydratcellulosefäden weitgehend decken. Eine übersichtliche Zusammenstellung sämtlicher Versuche gibt Tabelle 1. Sie enthält den Dehnungsgrad v , den Quellungsgrad q am Anfang und am Ende der Dehnung (bei lufttrockenen Fäden haben beide Größen natürlich den Wert 1), ferner den bereits erwähnten Halbwertwinkel α_h . Jene Einzelwerte, welche mit einem Kreuz versehen sind, wurden aus den Photometerkurven entnommen, die übrigen visuell durch Einstufung in die Reihe der vermessenen geschätzt. Die vorletzte Spalte gibt eine Größe r_n , die im folgenden noch definiert werden wird. Die letzte Spalte schließlich enthält die von HERMANS eingeführte Größe r_f , auf deren Bedeutung wir auch noch zu sprechen kommen.

Serie II. Versuche an wiedergequollenen Fäden.

Isotrope Hydratcellulosefäden läßt man in Wasser bei Zimmertemperatur quellen, dehnt sie nach Erreichung eines Endwertes langsam im AMBRONNSchen Dehnungsapparat und nimmt im eingespannten Zustand unter Berieselung mit Wasser

¹⁾ Vgl. die diesbezüglichen Bemerkungen in der Untersuchung von HERMANS, KRATKY und TREER, loc. cit.



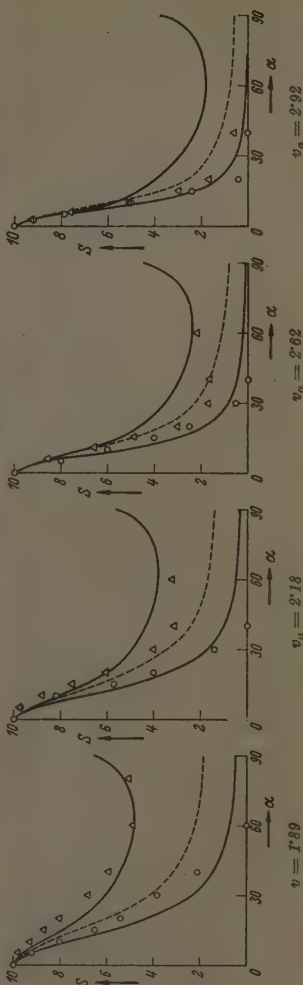
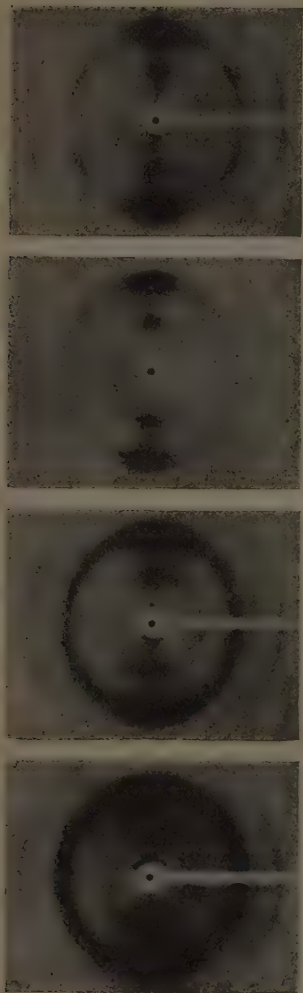


Abb. 6. Röntgendiagramme von fortschreitend gedehnten Fäden mit zugehörigem Intensitätsverlauf für A_0 und A_3 , theoretisch (Kurven) und experimentell. Dabei beziehen sich die mit \circ bezeichneten Punkte auf A_0 , die mit Δ bezeichneten auf A_3 .

das Röntgendiagramm auf. Dann wird eingespannt getrocknet und neuerlich aufgenommen. Tabelle 1 bringt sämtliche Versuchsdaten.

Der Vergleich dieser Versuche mit dem Experiment erfolgt weiter unten im Zusammenhang mit den Serien III und IV.

Tabelle 1.

Serie	v	Anfangs- q	End- q	α_h	v_a	v_i
Serie I, lufttrocken gedehnt	1'17	1	1	75"	gleich v	gleich v
	1'41			48		
	1'63			31'		
	1'89			27'5"		
	1'96			22'5"		
	2'05			22'5'		
Serie II, wieder- gequollen gedehnt, naß aufgenommen	1'50	2'16	2'16	38'	gleich v	—
	2'10			22'5		2'38
	2'32			17'5		2'67
	2'35			17'5		2'71
	2'50			15		2'90
Serie II, wieder- gequollen gedehnt, ge- trocknet aufgenommen	1'50	2'16	2'16	25	1'94	1'74
	2'10			17'5	2'72	2'49
	2'32			15	3'00	2'74
	2'50			12'5	3'24	2'92
Serie III, frisch gequollen gedehnt, naß aufgenommen	1'32	5'8	4'6	40	1'42	1'98
	1'50	5'8	4'1	27'5	1'68	2'40
	1'56	6'1	4'2	22'5	1'77	2'52
	1'66	6'1	4'0	20	1'91	2'70
	1'75	5'8	3'2	17'5	2'14	2'68
	1'92	5'8	2'7	13'5	2'50	3'14
Serie III, frisch gequollen gedehnt, ge- trocknet aufgenommen	1'32	5'8	4'6	39	1'98	gleich v_a
	1'35	6'1	5'6	36	2'10	
	1'40	5'9	—	30'	2'18	
	1'50	5'8	4'1	22'5	2'40	
	1'56	6'1	4'2	21	2'52	
	1'66	6'1	4'0	19	2'70	
	1'75	5'8	3'2	17'5	2'86	
	1'77	5'9	—	17'5'	2'97	
	1'92	5'8	2'7	13'5	3'14	
Serie IV, als Xantho- genat gedehnt	1'32	10'5	—	22'5"	1'95	2'58
	1'85		—	12'5"	2'62	3'96
	2'20		—	10'	2'92	4'60

Serie III. Versuche an frischgequollenen Fäden.

Die frisch aus Xanthogenat regenerierten Fäden haben einen Quellungsgrad von etwa $q=6$. Schon durch die Dehnung allein

erfolgt ein Ausquetschen von Wasser, also ein Sinken des Quellungsgrades. Von den Fäden wurden im Verlaufe der Dehnung sowohl in gequollenem Zustand als auch nach spannungsloser Trocknung Röntgenbilder hergestellt, deren eines Abb. 6f zeigt. Sämtliche Daten enthält wieder Tabelle 1.

Serie IV. Als Xanthogenat gedehnte Fäden.

Frisch gefälltes Xanthogenat wurde gedehnt, entspannt, in Cellulose verwandelt, ohne Spannung getrocknet und nun das Röntgendiagramm aufgenommen. Tabelle 1 beschreibt einige solcher Versuche und in Abb. 6g und 6h sind zwei auf diesem Wege erhaltene Diagramme dargestellt.

Nachdem wir gesehen haben, daß der Ordnungsvorgang bei Dehnung im lufttrockenen Zustand der Theorie der affinen Verzerrung folgt, werden wir daran gehen, einen Vergleich der vier Serien vorzunehmen. Dies geschieht am übersichtlichsten, wenn wir sämtliche in Tabelle 1 zusammengestellten α_h -Werte gegen den Dehnungsgrad v auftragen — Abb. 7 (S. 276) — und immer die zu einer Serie gehörigen Punkte durch einen Linienzug miteinander verbinden.

Die Abbildung erweckt beim ersten Anblick wohl den Eindruck des Fehlens einer durchgehenden Gesetzmäßigkeit. Es läßt sich aber doch erkennen, daß im großen und ganzen bei einem bestimmten Dehnungsgrad eine um so bessere Orientierung erreicht wird, je höher der Quellungsgrad bei der Dehnung ist. Wenn man also eine Ordinate in der Abbildung einzeichnet, so schneidet sie die Kurve der trocken gedehnten Fäden bei hohen α_h -Werten (schlechte Orientierung), die Kurven der als hochgequollene Cellulose und gar als Xanthogenat gedehnten Fäden meist bei niedrigeren Werten; ein Ergebnis, das qualitativ den auf Grund der Doppelbrechung und der Quellungsanisotropie von HERMANS und PLATZEK gemachten Feststellungen entspricht¹⁾ und auch schon in der Mitteilung gemeinsam mit HERMANS²⁾ hervorgehoben wurde.

HERMANS ist an Hand seiner Messungen der Quellungsanisotropie¹⁾ zu einem Dehnungsmaß gelangt, das er als den „auf den trockenen Zustand bezogenen Dehnungsgrad v_t “ bezeichnet und das tatsächlich eine Ordnung in das gesamte Material bringt. Man hat

¹⁾ P. H. HERMANS und P. PLATZEK, loc. cit.
und R. TREER, loc. cit.

²⁾ P. H. HERMANS, O. KRATKY

sich den Faden zu Beginn und am Ende der Dehnung getrocknet zu denken und nun die Endtrockenlänge durch die Anfangstrockenlänge zu dividieren. Der Quotient ist v_t . Trägt man nun α_h gegen v_t auf, so liegen alle Punkte auf einem sehr viel schmalen Band als in Abb. 7¹⁾; es ist also — im großen und ganzen — die Orientierung um so besser, je höher v_t ist.

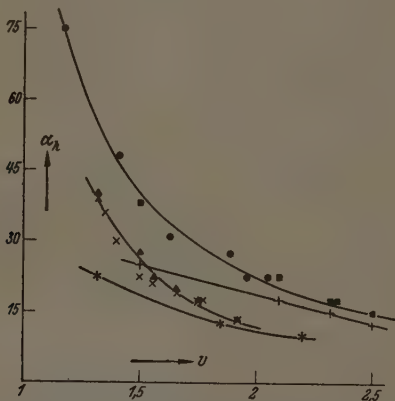


Abb. 7. Zusammenhang zwischen dem Dehnungsgrad v und der Halbwertsbreite α_h der Interferenz A_0 für sämtliche untersuchten Fäden. Zusammengehörige Punkte sind durch je eine Kurve verbunden. Die Zeichen bedeuten: ● trocken gedehnt, ■ im wiedergequollenen Zustand gedehnt, naß aufgenommen, + im wiedergequollenen Zustand gedehnt, eingespannt getrocknet, ▲ im frisch gequollenen Zustand gedehnt, naß aufgenommen, × im frisch gequollenen Zustand gedehnt, ohne Spannung getrocknet, * als Xanthogenat gedehnt, ohne Spannung verwandelt und getrocknet.

HERMANS gibt keine theoretische Deutung für den Zusammenhang zwischen v_t und dem Ordnungsgrad. Aus der Tatsache, daß bei Cellulosefäden v_t -Werte bis über 5 realisierbar sind, zieht er aber die Schlußfolgerung, daß micellare Netze von der Art der Abb. 3 kaum vorliegen können, denn wie von einem von uns gezeigt worden war (Mitt. III, V) läßt sich ein Netz aus starren Gliedern und flexiblen — aber undehnbaren — Scharnieren nur bis auf einen Dehnungsgrad von $v=2$ strecken. Dann sind schon, wenn man von einem ungeordneten Netz ausgegangen ist, alle Glieder in die Dehnungsrichtung

¹⁾ P. H. HERMANS, Kolloid-Z. im Druck.

hineingedreht. Nun läßt wohl die Annahme einer zusätzlichen Streckbarkeit der Scharniere die Deutung einer merklich höheren gesamten Dehnbarkeit zu; es sei aber — so schließt HERMANS — ziemlich verfehlt, ein Modell zu benützen, das zunächst nur eine Dehnbarkeit von $v=2$ (d. i. 100% Dehnung) erlaubt und es hinterher durch „Korrekturen“ so abzuändern, daß es einen Dehnungsgrad von $v=5$ (d. i. 400% Dehnung) möglich macht. HERMANS kommt zum Ergebnis, daß die von dem einen von uns seinerzeit in Vorschlag gebrachte Vorstellung der Netzstruktur fallen zu lassen sei und die Frage des Deformationsmechanismus noch offen bleiben müsse.

Dieser Auslegung der Versuche ist vor allem entgegenzuhalten, daß sich die Aussagen über die maximale Dehnbarkeit eines Netzes nur auf die tatsächlichen Dehnungsgrade v beziehen. Diese übersteigen aber meist nicht den Wert $v=2.50$ (d. i. 150% Dehnung). Nach HERMANS ist es möglich, unter bestimmten Versuchsbedingungen auf einen „echten“ maximalen Dehnungsgrad von 200% zu kommen, der dann wohl die äußerste Grenze darstellt. Damit sind aber die Anforderungen an die Streckbarkeit der Scharniere schon wesentlich reduziert; wir werden im folgenden außerdem zeigen können, daß sich gerade dieses Maß der maximalen Streckbarkeit in ganz plausibler Weise ergibt. Es handelt sich dabei durchaus nicht um eine Zusatzannahme, welche dem Schema gewaltsam aufgezwungen wird, sondern es liegt die Dehnbarkeit der amorphen Zwischenbereiche — wie wohl der Anblick der Abb. 3 deutlich macht — im Wesen der ganzen Vorstellung.

Unsere Theorie der affinen Verzerrung führt nun zwanglos zu einer anderen Größe v_a , die wir als „Äquivalenzdehnungsgrad“ bezeichnen wollen und die nach der Beziehung berechenbar ist:

$$v_a = v \sqrt[3]{\frac{q_a}{q_e}}, \quad (4)$$

wobei v den gewöhnlichen Dehnungsgrad bezeichnet, q_a den Quellungsgrad am Anfaug der Dehnung wie in Tabelle 1 und q_e den Quellungsgrad im Zustand, dessen Ordnung untersucht werden soll, also den Quellungsgrad bei Herstellung der Röntgenaufnahme; mit dem Endquellungsgrad der Tabelle 1 ist er nur identisch, wenn nach der Dehnung keine Trocknung erfolgt. Die Bedeutung von v_a ist leicht zu verstehen. Betrachten wir einen Faden der Serie III, wo während der Dehnung eine teilweise Entquellung erfolgt. Ein aus dem ungedehnten Faden herausgeschnittener Quader habe die Kantenlänge l_1 .

Würde die Streckung zu einem Quader von der Länge l_2 bei konstantem Volumen erfolgen, so wäre der in die Beziehung (2) zur Berechnung der Orientierung von A_0 einzusetzende Dehnungsgrad gegeben durch $v = l_2/l_1$. Wenn nun tatsächlich bei der Dehnung auf l_2 eine Volumverminderung erfolgt, also ein dünnerer Quader derselben Länge l_2 zustande kommt, so müssen wir in Betracht ziehen, daß gegenüber der volumkonstanten Dehnung eine seitliche Zusammendrückung stattfindet. Wie leicht einzusehen, ist damit eine zusätzliche Orientierung verbunden, und zwar von solcher Größe, als hätte man bei konstantem Volumen auf mehr als v , nämlich auf einen Wert v_a gedehnt, der, wie im Anhang gezeigt wird, der Beziehung (4) folgt. Während also v lediglich für eine bei konstantem Volumen erfolgende Dehnung ein unmittelbar verwendbares Orientierungsmaß darstellt, berücksichtigt v_a sowohl die Veränderung der Länge als auch des Volumens bei der Dehnung und ist in diesem allgemeinen Fall an Stelle von v zu verwenden. Nur im speziellen Fall volumkonstanter Dehnung ist es mit diesem identisch.

Wir wollen unter Verwendung dieser Größe v_a den Vergleich der vier Serien vornehmen. Der vollständige Intensitätsverlauf von A_0 und A_3 ist in Abb. 6 für die Fäden der Serie I und einzelne Fäden der Serien III und IV ersichtlich. Während für die trocken gedehnten Fäden die bereits besprochene gute Übereinstimmung von Experiment und Theorie besteht, liegen bei den Fäden der Serie IV, welche die besten überhaupt beobachteten Orientierungen zeigen, merkliche Abweichungen vor, die durch Versuchsfehler bei der Vermessung der Diagramme nicht erklärt werden können. Die Orientierung erfolgt etwas zu rasch, und der von der Theorie verlangte Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit von A_0 und A_3 fehlt weitgehend. Da gerade bei Serie IV die „Vorgeschichte“ des Präparats verhältnismäßig kompliziert ist, und der Einfluß namentlich der chemischen Umwandlung auf die Orientierung der Teilchen nicht ohne weiteres zu überblicken ist, wollen wir vorläufig von einer Diskussion dieses Punktes absehen.

Bei den anderen Aufnahmen verzichten wir darauf, den Intensitätsverlauf längs A_0 und A_3 dem theoretisch zu erwartenden gegenüberzustellen. Wir erhalten schon einen ausreichenden Überblick, wenn wir die α_h -Werte für A_0 aus Tabelle 1 mit den theoretisch unter Zugrundelegung der v_a -Werte berechneten vergleichen. Abb. 8 zeigt dann, daß alle Meßpunkte von Fäden, die im Anschluß an die Dehnung

ohne einen zwischengeschalteten Trocknungsprozeß gleich aufgenommen wurden, sich durchweg ziemlich gut an die theoretische Kurve anschließen, während in den Fällen, wo nach der Dehnung eine Trocknung erfolgte, die Punkte meist erheblich entfernt von der theoretischen Kurve liegen.

Unsere Theorie der affinen Verzerrung gibt also den Orientierungsverlauf beim Dehnungsvorgang selbst befriedigend wieder und erfaßt richtig sowohl den Einfluß der Verlängerung durch die Dehnung als auch gegebenenfalls der Volumverminderung durch die Entquellung. Sie gibt schließlich, wie für die trocken gedehnten Fäden durch Abb. 6a bis e belegt wurde, auch den Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit verschiedener paratroper Ebenen innerhalb der Fehlergrenzen wieder.

Hingegen erfolgt beim Trocknungsvorgang, der wesentlich zu einer Verminderung der Fadendicke führt, tatsächlich im allgemeinen keine so starke Orientierungsverbesserung, wie sie sich bei Vorliegen einer affinen Deformation ergeben würde: in Abb. 8 liegen die Punkte der Fäden, die nach der Dehnung getrocknet wurden, meist zu hoch. Man darf also die Dimensionsveränderungen beim Trocknen nicht ohne weiteres als affine Verzerrungen auffassen, eine Tatsache, für welche auch plausible Gründe angeführt werden können. Wir wollen uns aber in diesem Zusammenhang einfach mit der Feststellung begnügen.

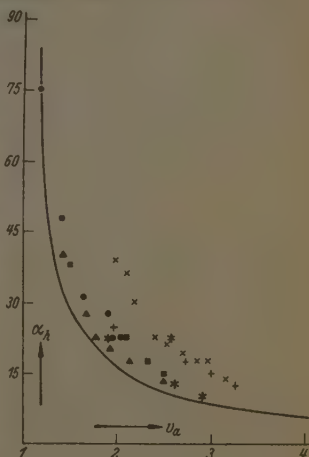


Abb. 8. Zusammenhang zwischen dem Äquivalenz-Dehnungsgrad v_a und der Halbwertsbreite α_h der Interferenz A_0 für sämtliche untersuchten Fäden. Die gezeichnete Kurve entspricht der Theorie. Die Zeichen für die Meßpunkte haben die gleiche Bedeutung wie in Abb. 7.

Die Vereinigung der Netzvorstellung und der Theorie der affinen Verzerrung.

Die Dehnungsvorgänge an Fäden aller Quellungszustände können nach obigem hinsichtlich der Orientierungsvorgänge so behandelt

werden, daß man eine affine Verzerrung des Raumes zugrundelegt und die Bewegung ausrechnet, welche dabei die blättchenförmigen, in ihre Umgebung eingebetteten starren Micellen vollführen. Wie schon angedeutet wurde, beinhaltet eine solche Vorstellung die Annahme, daß zwei Micellen, die in gleicher Richtung¹⁾ hintereinander liegen, sich bei einer größeren Dehnung stets voneinander entfernen.

Wir überblicken die Vorgänge leicht an Hand von Abb. 9, welche die Verhältnisse für den analogen zweidimensionalen Fall veranschaulicht. In Abb. 9a ist um zwei aufeinanderfolgende Micellen je ein aus dem Körper herausgegriffenes Rechteck gezeichnet. Bei fortschreitender Dehnung durchlaufen die Rechtecke dann die in Abb. 9b und 9c dargestellte Gestalt. Die Theorie der affinen Deformation beinhaltet

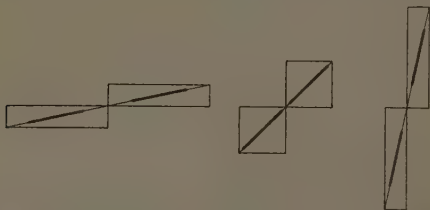


Abb. 9. Bei affiner Verzerrung der Rechtecke verringert sich zunächst die Entfernung der auf den Diagonalen sitzenden Stäbchen, um sich im weiteren Verlauf wieder zu vergrößern.

nun die Aussage, daß die zu Beginn der Deformation in der Mitte der Diagonale liegende Micelle bei der Verzerrung des Rechteckes der Richtung seiner Diagonale folgen müsse und die Mittelpunkte von Diagonale und Micelle in Deckung bleiben. Man erkennt dann, daß der Abstand der Micellen zunächst kleiner wird — bis sie 45° mit der Dehnungsrichtung einschließen — und dann wieder anwächst. Für jene Micellen, die zu Beginn der Dehnung große Winkel mit der Dehnungsrichtung bilden, wird also zunächst eine Stauchung eintreten; doch wird es bei fortschreitender Dehnung schließlich durch-

¹⁾ Daß benachbarte Micellen eine fast gleiche Richtung haben, ist auch im ungeordneten, also ungedehnten Faden nicht die Ausnahme, sondern die Regel. Das diesen Umstand kennzeichnende Prinzip von der „Ordnung in kleinsten Bereichen“ (Mitt. II) hat sich namentlich bei der Deutung polarisationsoptischer Meßergebnisse bewährt (VI. und VIII. Mitt.), vgl. auch P. H. HERMANS, Kolloid-Z. 83 (1938) 71.

weg dazu kommen, daß hintereinander liegende Micellen sich voneinander entfernen. Wir müssen also den amorphen Zwischenbereichen ganz allgemein Stauch- und Dehnbarkeit zuschreiben.

Man wird aber auch die Möglichkeit in den Kreis der Betrachtung ziehen müssen, daß trotz gehemmter Beweglichkeit der Scharniere, wie sie bei getrockneten Fäden wohl angenommen werden muß, eine Dehnung stattfinden kann. Dazu hat man nur anzunehmen, daß unter Störung der streng affinen Verzerrung in kleinsten Gebieten eine gegenseitige Kompensation dieser positiven und negativen Abstandsänderungen erfolgt. Sowie natürlich alle Micellen einigermaßen gut orientiert sind, ist eine Kompensation nicht mehr möglich, und man muß dann an eine Grenze der Dehnbarkeit gelangen. Mit dieser Vorstellung, die — als nicht unmittelbar beweisbar — zunächst nur mit Vorbehalt erwähnt sei, kann man die maximale Dehnbarkeit des trockenen Fadens von etwa 100% durchaus plausibel machen.

Mit dem Gesagten in Einklang steht die Tatsache, daß nach Beobachtungen von HERMANS¹⁾ Fäden, die im trockenen Zustand gedehnt wurden, ihre technische Brauchbarkeit, d. h. ihre Festigkeit, sehr weitgehend eingebüßt haben. Im nicht gequollenen System, wo auch in den Scharnieren die Fadenmoleküle sicher an vielen Stellen miteinander in Berührung gekommen sind und ihre Beweglichkeit daher sehr stark beeinträchtigt ist, stellen Dehnungen und Stauchungen, wie sie in einem gewissen Ausmaß dennoch stattfinden werden, eine Gewaltsamkeit dar, die zu vielfachen submikroskopischen Bruchstellen im Gefüge führen wird. Auch der erwähnte Volumenausgleich ist in einem so „eingefrorenen“ System nicht ohne das Auftreten starker innerer Spannungen denkbar, die ebenfalls eine Schädigung bewirken können.

Besonders überzeugend sind die Folgerungen aus dem Vorhandensein einer Netzstruktur, wenn wir die affine Verzerrung einem hochgequollenen Faden aufprägen. Wie mehrfach erwähnt wurde, quetscht ein solcher Faden beim Dehnen Quellungsmittel aus. Abb. 10

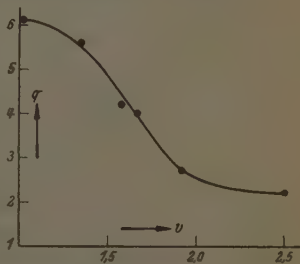


Abb. 10. Zusammenhang zwischen Dehnungsgrad v und Quellungsgrad q bei frisch gefällten Fäden.

¹⁾ P. H. HERMANS, Kolloid-Z. 86 (1939) 107.

stellt den aus Tabelle 1 entnommenen und durch eine weitere Messung ergänzten Zusammenhang von Dehnungsgrad v und Quellungsgrad q für fortschreitende Dehnung dar. Der Quellungsgrad sinkt danach von 5·8 auf 2·2, d. h. die im Faden enthaltenen Wasservolumina am Anfang und am Ende der Dehnung verhalten sich wie

$$(5\cdot8-1):(2\cdot2-1)=4:1.$$

Drei Viertel des enthaltenen Wassers wurden also durch einfaches Dehnen entfernt. Aus dem Bild des hochgequollenen Fadens ist diese Erscheinung durchaus verständlich. Denn die ballonartig aufgequollenen Scharniere müssen bei der Streckung, die mit der Abstandsvergrößerung aufeinanderfolgender Micellen Hand in Hand geht, einen großen Teil ihres Quellungswassers ausquetschen.

Auch für die bei 200% liegende Grenze der Dehnbarkeit bei sehr hoch gequollenen Fäden läßt sich aus unserer Vorstellung von der Netzstruktur eine plausible Erklärung geben. Wir denken uns dazu das Hineindreihen der Micellen in die Dehnungsrichtung und die mit der Dehnung der Scharniere verbundene Abstandsvergrößerung aufeinanderfolgender Micellen nicht, wie es tatsächlich geschieht, gleichzeitig, sondern hintereinander vorgenommen. Das Hineindreihen allein würde zu einer Verlängerung um 100%, also von einer Länge von 100 auf eine Länge von 200 führen. Sind nun die Zwischenbereiche im Mittel sehr viel größer als die kristallinen Bereiche und sind sie optimal — kugelförmig — aufgequollen, so braucht man zur vollständigen Streckung der die „Kugeloberflächen“ bildenden Celluloseketten einen Dehnungsgrad, der sich sofort aus dem Verhältnis von halbem Umfang zum Durchmesser des Kreises ergibt:

$$v = \frac{r\pi}{2r} = 1\cdot57 \dots$$

Der bereits 200 Einheiten lange Faden kann also auf $200 \cdot 1\cdot57 \doteq 300$ weiter gedehnt werden. Die Gesamtdehnung — von 100 bis etwa 300 — beträgt also 200%.

Wenn diese Hinweise auch nur vorläufiger Natur sind und mehr schematisch als quantitativ aufgefaßt werden müssen, so liefern sie immerhin auf Grundlage der Netzvorstellung und der Theorie der affinen Verzerrung eine zwanglose Erklärung für eine Reihe von charakteristischen Merkmalen im Verhalten der Cellulosefäden bei der Deformation.

In vorhergehenden Mitteilungen (III, V, VI, VII) war versucht worden, die Ordnungsvorgänge beim Dehnen von Hydratcellulose-

fäden auf Grundlage des damals so benannten II. Grenzfalles zu deuten. Darunter wurde ein Verhalten bei der Deformation verstanden, das auf einen netzartigen Zusammenhalt der kristallinen Bereiche schließen läßt. Die Theorie dieses Modelles führte zu dem bereits erwähnten Ergebnis, daß beim Vorhandensein von flexiblen, jedoch undehnbaren Verbindungselementen — Scharnieren — zwischen den starren Micellen die Dehnbarkeit den Betrag von 100% nicht übersteigen kann. Bald erwies es sich als notwendig, den Scharnieren eine Dehnbarkeit zuzuschreiben, wie es ja die damals entwickelte der Abb. 3 entsprechende Vorstellung zwanglos zuließ. Nicht von vornherein angebbar war die sogenannte „Geschwindigkeitsfunktion“, worunter eine Beziehung verstanden wurde zwischen dem Winkel α der einzelnen Micellen mit der Dehnungsrichtung und der relativen Geschwindigkeit, mit welcher sie sich bei der Deformation in die Dehnungsrichtung hineindrehen. Am plausibelsten schien es, die Geschwindigkeit proportional $\sin \alpha$ anzunehmen („Sinusansatz“). Es war zu erwarten, daß der berechnete Orientierungsverlauf nicht sehr empfindlich auf die spezielle Form dieser Funktion reagiert.

Jedenfalls konnte mit dem Sinusansatz der Intensitätsverlauf von A_0 bei fortschreitender Dehnung trockener Fäden in großen Zügen wiedergegeben werden.

Immerhin bleiben nennenswerte Diskrepanzen bestehen, und zwar:

1. Die Micellen, welche zu Beginn der Dehnung große Winkel mit der Dehnungsrichtung einschließen, orientieren sich zu langsam.
2. Der Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit von A_0 (rasch) und A_3 (langsam) konnte nicht gedeutet werden.

Das Zustandekommen der ersten Abweichung ließ sich formal so erklären¹⁾, daß die Geschwindigkeitsfunktion nicht wie der Sinus bis $\alpha = 90^\circ$ ansteigt (Kurve 1 in Abb. 11, S. 284), sondern bei großen Winkeln wieder abfällt. Ein in Mitt. V entwickelter Formalismus gestattet sogar aus dem Intensitätsverlauf bei verschiedenen Dehnungsgraden umgekehrt auf die Geschwindigkeitsfunktion zu schließen. Die Anwendung auf A_0 führte zur Kurve 3 in Abb. 11, die tatsächlich einen Wiederabfall bei großen Winkeln zeigt.

Wenn man nun andererseits für den Fall affiner Verzerrung der Umgebung eines Teilchens die in gleicher Weise definierte Geschwindigkeitsfunktion ausrechnet, so kommt man sowohl bei stäbchen-

¹⁾ Dissertation TREER, Universität Wien 1939.

förmigen als auch bei blättchenförmigen Micellen zu der mit 3 sehr ähnlichen Kurve 2 in Abb. 11. Man kann also feststellen, daß die Geschwindigkeitsverhältnisse, wie sie sich unter Zugrundelegung der Netzvorstellung aus den Versuchen ergeben, mit denen der affinen Deformation weitgehend übereinstimmen. Wenn seinerzeit dennoch nicht ohne weiteres auf das Vorliegen einer affinen Verzerrung geschlossen worden war, so hatte das darin seinen Grund, daß die aus A_0 erschlossenen Drehgeschwindigkeiten für alle Micellen im Verhältnis zur Dehnung größer waren, als bei affiner Verzerrung erwartet werden konnte. Diese Unstimmigkeit fällt aber sofort weg, wenn wir die zweite der Diskrepanzen, nämlich den Unterschied in

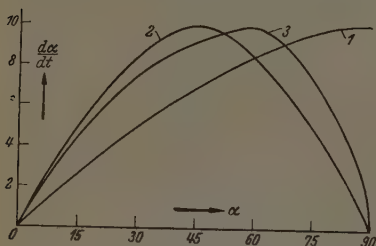


Abb. 11. Relative Drehungsgeschwindigkeit der Micellen $d\alpha/dt$ als Funktion ihres Winkels α mit der Dehnungsrichtung, und zwar für den Sinusansatz (Kurve 1), die streng affine Verzerrung (Kurve 2) und nach dem Experiment (Kurve 3).

der Orientierungsgeschwindigkeit von A_0 und A_3 auf ihre Ursache zurückführen: die vom Stäbchen stark abweichende Blättchengestalt. Diese bewirkt ja, wie wir oben gezeigt haben, daß sich A_0 rascher orientiert als bei Stäbchenform. Bei Berücksichtigung der blättchenförmigen Gestalt wird man also auch bei einer auf Basis der Netzstruktur geführten Betrachtung zur Vorstellung der affinen Verzerrung zurückgeführt. Wir können dieses Ergebnis auch so formulieren, daß die affine Verzerrung mit der Vorstellung eines netzartigen Zusammenhanges der Micellen durchaus verträglich ist. Wenn die Geschwindigkeitsfunktion eine ganz bestimmte Form hat — Kurve 2 in Abb. 11 — und mit der Orientierung ganz bestimmte Abstandsänderungen der Micellen verbunden sind, wie wir sie uns an Hand der Abb. 9 plausibel machten, so liegt formal eine affine Verzerrung vor. Das durchgängige Auftreten derselben bei fast allen unseren Versuchen läßt erkennen, daß sie als der natürlichste Deformationsmechanismus betrachtet werden darf. Die Begrenzung der Abstandsänderungen zufolge der Netzstruktur bedingt allerdings ein Ende der Dehnbarkeit meist vor Erzielung einer annähernd idealen Orientierung.

der Orientierungsgeschwindigkeit von A_0 und A_3 auf ihre Ursache zurückführen: die vom Stäbchen stark abweichende Blättchengestalt. Diese bewirkt ja, wie wir oben gezeigt haben, daß sich A_0 rascher orientiert als bei Stäbchenform. Bei Berücksichtigung der blättchenförmigen Gestalt wird man also auch bei einer auf Basis der Netzstruktur geführten Betrachtung zur Vorstellung der affinen Verzerrung zu-

Überblicken wir die Ergebnisse, so kommen wir zur Aussage, daß das Verhalten der HERMANSSchen Hydratcellulosefäden bei der Deformation erst mit Hilfe der beiden in ein Bild zusammengefaßten „Grenzfälle“ eine befriedigende Deutung erfahren konnte. Die vorhergehenden Untersuchungen dieser Reihe waren wohl schon nahe an diese Auffassung herangekommen, doch blieben noch Unzulänglichkeiten, die erst durch die Berücksichtigung des einen Umstandes beseitigt werden konnten, der früher in seiner Bedeutung unterschätzt worden war: die ausgeprägt blättchenförmige Micellgestalt.

Natürlich bleiben auch heute noch Unsicherheiten bestehen, die vor allem in schwierig zu beseitigenden Mängeln experimenteller Natur ihre Ursache haben; doch scheint es nunmehr möglich, das Gesamtverhalten ohne prinzipielle Schwierigkeiten zu deuten.

Wenn auch nicht in allen Punkten eine volle Übereinstimmung mit den Auffassungen von HERMANS erzielt werden konnte, so ist doch hervorzuheben, daß durch das Eingreifen dieses Forschers in das Arbeitsgebiet der übermolekularen Cellulosestruktur dieses einen nachhaltigen und entscheidenden Auftrieb erfahren hat. HERMANS hat zunächst die Herstellung der isotropen und hochdehnbaren Hydratcellulosefäden gelehrt und ihre Bedeutung ins rechte Licht gerückt. Damit wurden viele Experimente zur Prüfung und Weiterentwicklung bestehender Ansätze erst möglich. Aber auch seine ideenreichen Untersuchungen an diesem Material haben ungemein fördernd und anregend gewirkt. Und schließlich entstammen die hier diskutierten Experimente einer mit diesem Forscher gemeinsam unternommenen Untersuchung¹⁾.

Anhang.

Theorie der Orientierungsvorgänge langgestreckter blättchenförmiger Teilchen, deren Umgebung affin verzerrt wird.

Läßt man monochromatisches Röntgenlicht durch einen ungedehnten Film aus Cellulose oder einem Cellulosederivat fallen, so erscheint auf der hinter dem Film aufgestellten photographischen Platte ein DEBYE-SCHERRER-Diagramm, ein Bild also, wie es von einem Kristallpulver geliefert wird, konzentrische Kreise, deren Radien — von einem konstanten Apparaturfaktor abgesehen — den Netzebenenabständen des den Effekt bedingenden Atomgitters, ge-

¹⁾ P. H. HERMANS, O. KRATKY und R. TREER, loc. cit.

messen in der Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichtes, nahezu reziprok sind. Dehnt man den Cellulosefilm jedoch, so geht bei fortschreitender Dehnung das DEBYE-SCHERRER-Diagramm mehr und mehr in ein sogenanntes Faserdiagramm über, d. h. die Schwärzungsintensität der DEBYE-SCHERRER-Kreise zieht sich auf jedem Kreis mehr und mehr in einzelne symmetrisch liegende Punkte zusammen, so daß schließlich von jedem Kreis nur zwei oder vier Punkte übrig bleiben. Derartige Faserdiagramme werden von einer Mannigfaltigkeit von Kriställchen dann geliefert, wenn eine ausgezeichnete Richtung vorhanden ist, nach der die einzelnen Kristallite irgendwie orientiert sind. Die Tatsache, daß mit zunehmender Dehnung eine derartige Orientierung in Erscheinung tritt, legte den Versuch nahe, so zu rechnen, als wären die Kristallite oder Micellen der Cellulose Stäbchen, die in ein amorphes Medium eingebettet, sich bei dessen Dehnung mehr und mehr in die Dehnungsrichtung hineindrehen. Das „Wie“ liegt auf der Hand. Es werden die Stäbchen von dem umgebenden Medium mitgenommen, wobei ein Gleiten des Mediums an den Stäbchen in beiden Richtungen von der Mitte her nur in dem Maße stattfindet, als es durch die Starrheit der Stäbchen bedingt ist. Bei jeder affinen Verzerrung des Raumes, die wir bei den in Frage kommenden Dehnungen als vorliegend annehmen dürfen, d. h. bei jeder Raumverzerrung, bei der alle Abstände in der x -Richtung ver- a -facht, in der y -Richtung ver- b -facht und in der z -Richtung ver- c -facht werden (a, b, c beliebige positive ganze oder gebrochene Zahlen), bleiben gerade Linien gerade Linien und Ebenen bleiben Ebenen. Ein Stäbchen, das in einen solchen Raum eingebettet ist, wird bei einer derartigen Verzerrung mit der Geraden, in der es sich befindet, fortgetragen, und sofern die Gerade eine Drehung erfährt, auch mit ihr gedreht. Haben wir beispielsweise eine Dehnung nur in der z -Richtung auf das v -fache, so wird aus einer Kugel um den Nullpunkt ein in der z -Richtung gestrecktes Rotationsellipsoid und aus einem Bündel von Strahlen, die gleichmäßig über alle Richtungen verteilt, vom Nullpunkt zu allen Punkten jener Kugel hinführen, ein zur z -Achse hin zusammengedrängtes Strahlenbündel.

Mathematisch sieht die Sache so aus:

Bei einer Dehnung in der z -Richtung auf das v -fache wird aus dem Vektor

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix},$$

der vom Nullpunkt zum Punkt x, y, z hinführt, der Vektor

$$\bar{x} = \begin{cases} x \\ y \\ vz \end{cases} \quad (1)$$

Da wir uns nur für die Änderung von Richtungen durch die Dehnung interessieren, verlegen wir den Endpunkt x, y, z des Vektors auf die Einheitskugel $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ und den Richtungspunkt x^* für den Vektor \bar{x} ebenfalls.

Letzterer ist

$$x^* = \frac{\bar{x}}{|\bar{x}|} = \frac{1}{\sqrt{x^2 + y^2 + v^2 z^2}} \begin{cases} x \\ y \\ vz \end{cases} = \frac{1}{\sqrt{1 + (v^2 - 1)z^2}} \begin{cases} x \\ y \\ vz \end{cases} \quad (2)$$

Mit anderen Worten: Ein Richtungspunkt auf der Einheitskugel in der Höhe z über der Äquatorebene wird durch die Dehnung in einen Richtungspunkt in der Höhe

$$z^* = \frac{vz}{\sqrt{1 + (v^2 - 1)z^2}} \quad (3)$$

übergeführt.

Setzen wir voraus, daß vor der Dehnung die Richtungspunkte über die ganze Kugel gleichmäßig verteilt waren (Dichte 1), so lagen in einer Kugelzone von der Höhe dz so viele Richtungspunkte, wie diese Zone Flächengröße hat, d. h. $2\pi dz$. Da dz in dz^* übergeht, die Zonenfläche $2\pi dz$ also in die Zonenfläche $2\pi dz^*$, so ist die Dichte in dieser letzteren Zone nach erfolgter Dehnung demnach gleich:

$$2\pi dz : 2\pi dz^* = dz/dz^*.$$

Wir wollen festhalten: Die Dichte an Repräsentationspunkten in der Zone zwischen den Ebenen $z = z^*$ und $z = z^* + dz^*$ ist zahlenmäßig gleich dem Differentialquotienten dz/dz^* , wenn die Dichte vor der Dehnung auf der ganzen Lagenkugel gleich eins war

$$F(z^*) = \frac{dz}{dz^*}. \quad (4)$$

$$\text{Aus } z^* = \frac{vz}{\sqrt{1 + (v^2 - 1)z^2}} \quad \text{folgt} \quad z = \frac{z^*}{\sqrt{v^2 - (v^2 - 1)z^{*2}}}$$

und daraus:

$$\frac{dz^*}{dz} = \frac{v^3}{\{v^2 - (v^2 - 1)z^{*2}\}^{3/2}}. \quad (5)$$

Die Dichte F an Repräsentationspunkten der Stäbchenrichtung auf der Lagenkugel nach einer Dehnung in der z -Richtung auf das v -fache bei Beibehaltung der Abstände in der x - und y -Richtung nimmt dem-

nach mit wachsendem z^* , d. h. gegen den Pol hin, zu, gemäß der Formel

$$F(z^*) = \frac{v^2}{\{v^2 - (v^2 - 1)z^{*2}\}^{3/2}}, \quad (6)$$

oder wenn man statt z^* den Polabstand α einführt, $z^* = \cos \alpha$, so wird

$$F_\alpha = \frac{v^2}{\{1 + (v^2 - 1)\sin^2 \alpha\}^{3/2}}. \quad (7)$$

Setzt man den Fall, daß mit einer Dehnung in der z -Richtung auf das v -fache eine Schrumpfung in der x - und y -Richtung auf das $1/v$ -fache Hand in Hand geht, so daß das Volumen bei der Dehnung

ungeändert bleibt, so wird aus $\bar{x} = \begin{cases} x \\ y \\ z \end{cases}$

$$\bar{x} = \begin{cases} x/\sqrt{v} \\ y/\sqrt{v} \\ v z \end{cases} = \frac{1}{\sqrt{v}} \begin{cases} x \\ y \\ v^{3/2} z \end{cases} \quad (8)$$

Der Faktor $1/\sqrt{v}$, der vor allen drei Komponenten steht, ist für die Richtung des Vektors \bar{x} , für die wir uns allein interessieren, belanglos. Die Wirkung einer derartigen Dehnung auf die Orientierung der Kristallstäbchen ist demnach die gleiche wie bei einer nur in der z -Richtung stattfindenden Dehnung auf das $v^{3/2}$ -fache. Die Verteilung der Richtungen über die Kugel nach einer solchen volumtreuen Verzerrung geht aus der Formel (7) hervor, wenn man dort v durch $v^{3/2}$ ersetzt.

$$F_1(a) = \frac{v^2}{\{1 + (v^2 - 1)\sin^2 \alpha\}^{3/2}}. \quad (7a)$$

Dies ist die von KRATKY für diesen Fall auf anderem Wege gefundene Formel (Mitt. I).

Angenommen, es würde mit einer Dehnung in der z -Richtung auf das v -fache nicht eine Schrumpfung in der x - und y -Richtung auf das $1/v$ -fache, sondern eine stärkere Schrumpfung Hand in Hand gehen, wie man das bei gequollenen Cellulosefäden beobachten kann, etwa eine Schrumpfung auf $1/a$, so wird:

$$\bar{x} = \begin{cases} x/a \\ y/a \\ v z \end{cases} = \frac{1}{a} \begin{cases} x \\ y \\ a v z \end{cases} \quad (8a)$$

Vergleicht man dies mit (8), so sieht man unmittelbar, daß eine solche Dehnung, was die Orientierung der Micellen anbetrifft, einer volumtreuen Dehnung v_a äquivalent ist, die mit der tatsächlichen Dehnung v und der Schrumpfung $1/a$ durch die Beziehung zusammenhängt: $v_a^{3/2} = a v$. Führt man den Quellungsgrad q_a vor und q_e nach der Dehnung

ein, so gilt, da die Quellungsgrade sich wie die Volumina verhalten: $q_e:q_a = v/a^3:1$, somit $a = \{v \cdot q_a/q_e\}^{1/3}$ und $v_a^3 = v^{3/2} \cdot (q_a/q_e)^{1/2}$, d. h.

$$v_a = v \sqrt[3]{\frac{q_a}{q_e}}. \quad (9)$$

Die Vorstellung von der Stäbchenform der Kristallite hat die Änderung des Röntgendiagrammes mit der Dehnung in mancher Hinsicht zu erklären vermocht, in anderer jedoch nicht. Insbesondere bleibt, wie im vorhergehenden schon ausgeführt, eine Tatsache unerklärt und im Widerspruch mit der Stäbchenvorstellung, die Tatsache nämlich, daß verschiedene „paratropen“ Netzebenen, das sind Ebenen, die die Richtung der Stäbchenachse enthalten, im Röntgenbild hinsichtlich des Dehnungseffektes nicht das gleiche, sondern verschiedenes Verhalten zeigen. Während am DEBYE-SCHERRER-Kreis der einen von diesen paratropen Ebenen schon eine verhältnismäßig kleine Dehnung des Fadens erkennbar wird, scheint die dazu etwa senkrechte paratrophe Netzebene noch ziemlich lange in fast völliger Unordnung zu verharren, bis endlich bei fortschreitender Dehnung auch bei ihr ein deutlicher Orientierungseffekt in Erscheinung tritt. Ein Blick auf Abb. 6 bestätigt das. Die in der horizontalen Achse liegenden Reflexe rühren von paratropen Netzebenen her. Die zu den beiden äußeren, sich nur langsam verändernden Kreisen gehörigen Netzebenen, oder genauer gesagt Netzebenenscharen, stehen auf der zu dem inneren Kreise gehörenden Netzebenenschar nahezu senkrecht; sie orientieren sich, wie man sieht, bei fortschreitender Dehnung wesentlich langsamer als die erstere.

Dieses Verhalten zwingt zu der Annahme, daß in den Kristalliten nicht nur eine ausgezeichnete Richtung, die Stäbchenrichtung, vorhanden ist, daß es vielmehr auch senkrecht zu dieser noch eine ausgezeichnete Richtung gibt. Mit anderen Worten, die in das amorphe Medium eingebettet gedachten Kristallite haben nicht Stäbchenform, sondern Lamellenform.

Es soll nun untersucht werden, wie solche Lamellen, deren Breite klein gegen die Länge und deren Dicke klein gegen die Breite ist, auf eine Dehnung reagieren.

Wie früher die Stäbchen so verlegen wir jetzt die Lamellen in den Nullpunkt unseres Koordinatensystems, derart, daß der Nullpunkt in einer solchen Lamelle drinnenliegt und auch die Längsrichtung der Lamelle ein vom Nullpunkt ausgehender Vektor ist. Es mag noch bemerkt werden, daß hierin keine Spezialisierung liegt. Denn wenn man ein Stäbchen oder eine Lamelle parallel zu sich an

irgendeine Stelle des Raumes verschiebt, so wird dadurch die Orientierungsänderung, die es durch eine affine Raumverzerrung erfährt, in keiner Weise beeinflusst. Bei solchen Dehnungen ist kein Punkt des Raumes vor einem anderen ausgezeichnet. Es muß daher ohne Belang sein, welcher Punkt als Nullpunkt gewählt wird. Ein irgendwo in das Medium eingelagertes Teilchen erfährt durch die affine Dehnung eine Bewegung, die sich aus einer Parallelverschiebung und einer Dehnung zusammensetzt. Die Parallelverschiebung aber ist für uns uninteressant, da alle parallelen Netzebenen, wo im Raum sie auch liegen, sich dem Röntgenlicht gegenüber so verhalten, wie wenn sie nur eine einzige Ebene wären, an der dann das Röntgenlicht, sofern es unter dem richtigen Winkel einfällt ($\vartheta = \arcsin \lambda/2D$, λ = Wellenlänge, D = Netzebenenabstand), reflektiert wird.

Unsere Frage ist also: Wie ändert sich die Lage einer Lamelle durch die Dehnung des umgebenden Mediums?

Wie schon erwähnt, bleiben bei jeder affinen Verzerrung des Raumes Ebenen Ebenen und Gerade Gerade. Es wird demnach eine Lamelle während der Dehnung immer in jener Ebene und die Längsrichtung der Lamelle in jener Geraden bleiben, in der sie sich vor der Dehnung befand. Der Repräsentationspunkt der Lamellenebene, das ist jener Punkt auf der Einheitskugel, in dem die Flächennormale der Lamellenebene (bzw. ihrer Parallelebene durch den Nullpunkt) die Einheitskugel trifft, wird sich demnach während der Dehnung auf der Einheitskugel genau so bewegen, wie der Normalvektor jener Ebene, in der die Lamelle ruht und mit der sie bewegt wird.

Nehmen wir wieder den einfachsten Fall einer Dehnung nur in der z -Richtung, die die Längsrichtung der Lamelle

$$\mathbf{x}_1 = \begin{Bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ z_1 \end{Bmatrix} \text{ in die Richtung } \mathbf{x}_1^* = \frac{1}{\sqrt{x_1^2 + y_1^2 + v^2 z_1^2}} \begin{Bmatrix} x_1 \\ y_1 \\ v z_1 \end{Bmatrix}$$

überführt.

Die Ebene, in der die Lamelle ruht, habe vor der Dehnung die Gleichung $ax + by + cz = 0$, in Vektorform geschrieben $\mathbf{a} \cdot \mathbf{x} = 0$.

Darin bedeutet $\mathbf{a} = \begin{Bmatrix} a \\ b \\ c \end{Bmatrix}$ den Normalvektor der Ebene und $\mathbf{x} = \begin{Bmatrix} x \\ y \\ z \end{Bmatrix}$ den

Vektor vom Nullpunkt zu dem beliebigen Punkt x, y, z der Ebene.

Die affine Verzerrung ist gegeben durch: $\bar{x} = x$, $\bar{y} = y$, $\bar{z} = vz$ oder umgekehrt geschrieben:

$$x = \bar{x}, \quad y = \bar{y}, \quad z = \bar{z}/v. \quad (10)$$

Aus der Ebene $ax + by + cz = 0$ wird somit die Ebene

$$ax + by + cz/v = 0.$$

Mit anderen Worten: Der Vektor $\mathbf{a} = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c \end{pmatrix}$ der Flächennormalen wird

durch die Dehnung in den Vektor $\mathbf{a}' = \begin{pmatrix} a \\ b \\ c'v \end{pmatrix}$ übergeführt, d. h. in einen

Vektor, der mit fortschreitender Dehnung sich mehr und mehr zur Ebene $z = 0$ heruntersenkt, der also in entgegengesetzter Richtung wandert, wie der bei fortschreitender Dehnung zum Pol hinstrebende Richtungsvektor \mathbf{x}_1 der Längsrichtung der Lamelle. Wir haben also zweierlei Vektoren. Die Tatsache, daß das innere Produkt zweier solcher einander entgegenwandernder Vektoren invariant ist, so daß aus $\mathbf{a} \cdot \mathbf{x} = 0$ auch $\mathbf{a}' \cdot \mathbf{x} = 0$ folgt, bedeutet, daß der rechte Winkel zwischen \mathbf{a} und \mathbf{x} bei der Transformation erhalten bleibt. Eine notwendige Bedingung für die Brauchbarkeit der affinen Transformation zur Beschreibung der Lagenänderung einer Lamelle (deren Längsrichtung ja immer zur Flächennormalen senkrecht bleiben muß) ist damit erfüllt.

Bezeichnen wir nunmehr den Repräsentationspunkt der Lamellenebene nicht mehr mit \mathbf{a} , sondern mit \mathbf{x}_2 , so wird

$$\mathbf{x}_2 = \begin{pmatrix} x_2 \\ y_2 \\ z_2/v \end{pmatrix} \quad (11)$$

Die Verteilung der Repräsentationspunkte \mathbf{x}_2 über die Einheitskugel nach der Dehnung unterscheidet sich von der Verteilung der \mathbf{x}_1 -Punkte nur dadurch, daß in den Verteilungsformeln v durch $1/v$ ersetzt wird.

Für den Fall der volumtreuen Dehnung ergibt sich demnach für die Verteilung der \mathbf{x}_2 -Punkte, also der Repräsentationspunkte der Lamellenebene aus (9):

$$F_2(\alpha) = \frac{v^{-3}}{\{1 - (v^2 - 1) \sin^2 \alpha\}^{3/2}} = \frac{v^{3/2}}{\{1 + (v^2 - 1) \cos^2 \alpha\}^{3/2}}. \quad (12)$$

In Abb. 6 wurde bereits gezeigt, inwieweit die experimentell gefundene Verteilung mit der durch (12) gelieferten übereinstimmt.

Nachdem wir nunmehr gefunden haben, wie sich nach vollzogener Dehnung die Punkte \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 , d. h. die Repräsentationspunkte für alle Netzebenen, die senkrecht zur Längsrichtung der Lamelle liegen („diatrophe“ Ebenen) und für alle Netzebenen, die parallel zur Lamellenebene liegen, über die Lagenkugel verteilen,

bleibt noch zu untersuchen, wie es mit den Repräsentationspunkten jener paratropen Netzebenen steht, die zur Lamellenebene senkrecht stehen und der Längskante der Lamelle parallel sind. Die Flächennormale \mathbf{x}_3 dieser Ebenen steht auf \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 senkrecht. D. h. ist das Vektorprodukt von \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 .

$$\mathbf{x}_3 = \mathbf{x}_1 \times \mathbf{x}_2 = \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & z_1 \\ x_2 & y_2 & z_2 \end{vmatrix}. \quad (13)$$

Da \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 zwei bei der Transformation einander entgegenlaufende orthogonale Einheitsvektoren sind, deren rechter Winkel bei der Dehnung erhalten bleibt, so ist

$$\mathbf{x}_3^* = \mathbf{x}_1^* \times \mathbf{x}_2^* = \frac{1}{\sqrt{\{1 + (v^3 - 1)z_1^2\}\{1 + (v^3 - 1)z_2^2\}}} \begin{vmatrix} x_1 & y_1 & v^{3/2}z_1 \\ x_2 & y_2 & v^{-3/2}z_2 \end{vmatrix},$$

$$\text{d. h.} \quad z_3^* = \frac{z^2}{\sqrt{\{1 + (v^3 - 1)z_1^2\}\{1 + (v^3 - 1)z_2^2\}}}. \quad (14)$$

Man sieht: die Höhe z_3^* des Repräsentationspunktes über dem Äquator der Lagenkugel ist nicht wie in den früheren Fällen eindeutig bestimmt durch seine Höhe z_3 vor der Dehnung, sondern sie hängt auch noch von z_1 und z_2 , d. h. von der Lage der beiden Punkte \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 , also der Lage des ganzen Kristallites vor der Dehnung ab. Fassen wir irgendeinen Repräsentationspunkt \mathbf{x}_3 vor der Dehnung ins Auge, so liegen die Punkte \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 auf dem größten Kreis um \mathbf{x}_3 in 90° Abstand voneinander. Man bekommt demnach alle möglichen Lagen des Kristallites, die zum Repräsentationspunkte \mathbf{x}_3 der zweiten paratropen Netzebene gehören, indem man die Punkte \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 einen Halbkreis durchlaufen läßt. Liegt \mathbf{x}_1 im gleichen Meridian wie \mathbf{x}_3 , so liegt \mathbf{x}_2 im Äquator und umgekehrt. Im ersten Falle wird, da ja der im Äquator liegende Schenkel des Dreiecks durch die Dehnung nicht berührt wird, \mathbf{x}_3 gewissermaßen an das im gleichen Meridian liegende \mathbf{x}_1 gekoppelt und im selben Maße gegen den Äquator gedrückt wie \mathbf{x}_1 zum Pol strebt, im zweiten Falle ist es umgekehrt. Man sieht also von vornherein, daß für die Repräsentationspunkte \mathbf{x}_3 keineswegs eine so einheitliche Tendenz vorhanden ist wie bei den Repräsentationspunkten \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 . Manche wandern nach oben und andere nach unten, und erst bei fortschreitender Dehnung kommt als herrschende Tendenz ein Trieb nach unten, d. h. zum Äquator hin, zum Durchbruch. Das bedeutet nun keineswegs, daß die Kristallite durch die affine Verzerrung ihrer Umgebung in Unordnung gebracht werden und sich etwa gegenseitig behindern. Die affine Raumverzerrung, wie wir sie als vorliegend betrachten, hat außer den ge-

nannten Eigenschaften noch die Eigenschaft, daß Parallelität erhalten bleibt. Parallele Ebenen bleiben parallele Ebenen und parallele Gerade bleiben parallele Gerade. Wenn also in gewissen Bereichen die Kristall-Lamellen in ein und derselben Ebene oder in verschiedenen Ebenen parallel geordnet nebeneinander liegen, so bleibt diese Ordnung bei der Dehnung erhalten, so sehr auch die Repräsentationspunkte der Netzebenen \mathbf{x}_3 in ihrer Gesamtheit durcheinander wandern mögen.

Kehren wir nun zur Rechnung zurück: Wir hatten gefunden:

$$z_3^* = \frac{z_3}{\sqrt{\{1 + (v^2 - 1)z_1^2\} \{1 + (v^{-2} - 1)z_1^2\}}} \quad (14)$$

Während wir die Bewegung der Punkte \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 auf der Lagenkugel als voneinander unabhängig betrachten konnten, müssen wir jedem Punkte \mathbf{x}_3 auf der Lagenkugel noch eine Richtung anheften, durch die die Lage der zugehörigen Vektoren \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 , d. h. die Lage der ganzen Lamelle vollständig gekennzeichnet wird. Eine Richtung genügt, da ja durch die Lage zweier der Vektoren die Lage des dritten, zu beiden orthogonalen, mitbestimmt ist. Kennzeichnen wir die Lage etwa dadurch, daß wir außer dem Repräsentationspunkt \mathbf{x}_3 noch den Winkel φ angeben, den die Kristall-Lamelle mit der Meridianebene bildet, in dem \mathbf{x}_3 liegt, oder, was dasselbe ist, den Winkel zwischen der Richtung \mathbf{x}_1 und der Meridianebene, so sind auf diese Weise die ∞^3 möglichen Lagen, die ein Kristallat annehmen kann, eindeutig benannt.

Die Vektoren \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 liegen in der Äquatorebene des Poles \mathbf{x}_3 . Wenn man demnach den Vektor \mathbf{x}_1 in die durch \mathbf{x}_3 gehende Meridianebene hineinprojiziert und dann in dieser auf die z -Achse projiziert, so ist das Ergebnis z_1 , so daß also

$$z_1 = \cos \varphi \cdot \sqrt{1 - z_3^2} \quad (15)$$

ist (vgl. Abb. 12).

Bedenken wir noch, daß $z_1^2 + z_2^2 + z_3^2 = 1$ ist¹⁾, so folgt

$$\begin{aligned} z_2^2 &= 1 - z_3^2 - z_1^2 = 1 - z_3^2 - \cos^2 \varphi (1 - z_3^2) = (1 - z_3^2) \sin^2 \varphi \\ z_2 &= \sin \varphi \cdot \sqrt{1 - z_3^2} \end{aligned} \quad (16)$$

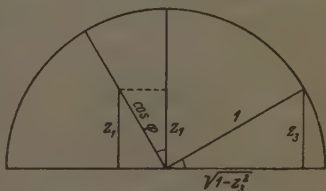


Abb. 12.

Zusammenhang zwischen z_1 und z_3 .

und somit

$$z_3^* = \frac{z_3}{\sqrt{\{1 + (v^3 - 1)(1 - z_3^2) \cos^2 \varphi\} \{1 + (v^{-3} - 1)(1 - z_3^2) \sin^2 \varphi\}}} \quad (17)$$

Hierdurch ist jetzt jedem z_3 , φ ein z_3^* zugeordnet. Wenn uns auf der Lagenkugel irgendein Repräsentationspunkt \mathbf{x}_3 mit der angehefteten Richtung φ gegeben ist, so können wir aus der Formel (17) entnehmen, in welcher Höhe der Lagenkugel dieser Punkt nach der Dehnung liegt. Daß diese Änderung in der Höhe sehr wesentlich von der Orientierung φ des Kristallites vor der Dehnung abhängt, wurde bereits erwähnt. Für $\varphi = 0$ geht die Formel (17) in die entsprechende Formel für \mathbf{x}_2 über (ersetze in Formel (3) v durch $v^{-3/2}$) und für $\varphi = 90^\circ$ in die entsprechende Formel für \mathbf{x}_1 (ersetze in (3) v durch $v^{3/2}$), so daß die \mathbf{x}_3 -Vektoren aller jener Kristallite, die eine von diesen beiden ausgezeichneten Orientierungen vor der Dehnung besitzen, während der Dehnung so wandern wie die Vektoren \mathbf{x}_1 bzw. \mathbf{x}_2 , die einen nach oben, die anderen nach unten. Mit derselben Häufigkeit aber, wie eine Kristall-Lamelle eine Orientierung in der Nachbarschaft von $\pi = 0$ oder der Nachbarschaft von $\varphi = 90^\circ$ vor der Dehnung hat, hat sie eine Orientierung in der Nachbarschaft jedes anderen Winkels φ , so daß wir über alle Winkel φ summieren müssen, wollen wir wissen, wie sich die Gleichverteilung der Repräsentationspunkte \mathbf{x}_3 (mit der Dichte 2π) auf der Lagenkugel im Verlaufe der Dehnung ändert. Wenn wir auch für die Punkte \mathbf{x}_3 die Dichte auf der Lagenkugel vor der Dehnung gleich 1 setzen, wie wir es bei den Punkten \mathbf{x}_1 und \mathbf{x}_2 taten, so haben wir nach Summierung über alle Winkel φ noch durch 2π zu dividieren, mit anderen Worten, wir haben statt zu summieren über alle Ausgangslagen φ zu mitteln.

Das Maximum der Dichte $F_3(z_3^*, \varphi)$ an Repräsentationspunkten \mathbf{x}_3 liegt bei jeder Dehnung v und für jedes Azimut φ der Ausgangslage im Äquator der Lagenkugel, d. h. bei $z_3^* = 0$ oder $\alpha = \pi/2$. Da nun die Punkte im Äquator der Lagenkugel durch die Dehnung nicht berührt werden, für sie also $z_3^* = z_3$ gilt, so ist

$$F_3(0, \varphi) = (dz_3/dz_3^*)_{z_3^*=0} = 1 : (dz_3^*/dz_3)_{z_3=0}.$$

¹⁾ Das ist so zu erkennen: Wenn wir die Rollen der beiden orthogonalen Dreibeine ($\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3$ und $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ in den Achsen) miteinander vertauschen, so erkennt man leicht, daß im Koordinatensystem mit den Achsen $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3$ die Einheitsvektoren $\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ der bisherigen Koordinatenachsen die Koordinaten haben:

$$\mathbf{e}_1 = \begin{Bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{Bmatrix}, \quad \mathbf{e}_2 = \begin{Bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{Bmatrix}, \quad \mathbf{e}_3 = \begin{Bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{Bmatrix}.$$

Die Mittelung über sämtliche Ausgangslagen φ liefert

$$F_3\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \left(\frac{dz_3}{dz_3^*}\right)_0 d\varphi.$$

Setzt man hierin die Beziehung (17) ein, so findet man für das Maximum der Dichte an Repräsentationspunkten bei einer Dehnung v , oder,

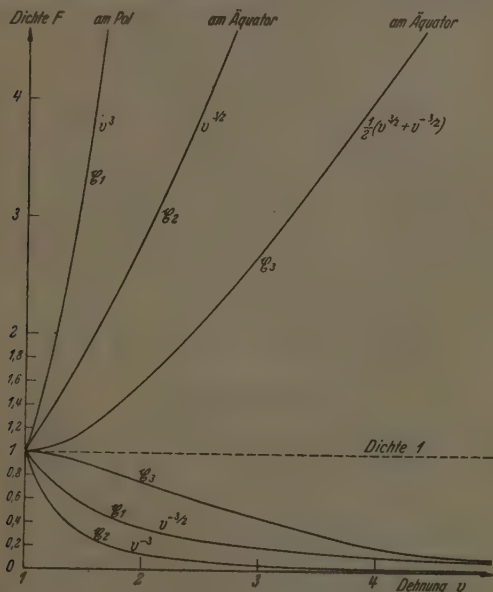


Abb. 13. Maximale und minimale Dichte der Repräsentationspunkte x_1, x_2, x_3 auf der Lagenkugel in Abhängigkeit von der Dehnung v .

was annähernd dasselbe ist, für die Intensität des von x_3 herrührenden Reflexes im Äquator bei der Dehnung v

$$F_3\left(\frac{\pi}{2}\right) = \frac{1}{2} (v^{1/2} + v^{-1/2}). \quad (18)$$

Das Minimum sowie der ganze Dichte- bzw. Intensitätsverlauf läßt sich leider nicht so bequem berechnen und durch eine einfache Formel ausdrücken, man muß vielmehr Punkt für Punkt die Dichte auf der Lagenkugel durch graphische oder numerische Integration über

sämtliche Ausgangslagen bestimmen. Durch (17) ist für jeden φ -Wert z^* als Funktion z und damit umgekehrt auch z als Funktion von z^* gegeben. Stellt man sich diese Abhängigkeit oder besser noch $z_3 - z_3^*$ als Funktion von z_3^* für $\varphi = 0^\circ, 15^\circ, 30^\circ \dots 90^\circ$ graphisch dar, so ist die Steigung dieser Kurven, gemessen durch den Tangens des Steigungswinkels, die Dichtesteigerung $F_3 - 1$, hervorgerufen durch die Dehnung. Mittelung über sämtliche φ liefert dann die gesuchte Dichte F_3 als Funktion von z_3^* und damit auch als Funktion von α .

In Abb. 13 sieht man, wie sich das Maximum und das Minimum der Dichte an Repräsentationspunkten der durch x_1, x_2, x_3 gekennzeichneten Netzebenen bei fortschreitender Dehnung ändern. Das Verhältnis vom Minimum zum Maximum ist in den Fällen x_1 und x_2 gleich, nämlich gleich v^{-2} . Durch eine Dehnung um 50 %, d. h. $v = 1.5$, wird ein Dichteabfall von 1 auf 0.16 und bei einer Dehnung um 100 % ($v = 2$) ein Dichteabfall von 1 auf 0.04 hervorgerufen, während im Falle x_3 die Dichte bei $v = 1.5$ nur von 1 auf 0.77 und bei $v = 2$ von 1 auf 0.47 absinkt. Die Netzebene x_3 zeigt also eine bedeutend langsamere Orientierung infolge der Dehnung.

Der genaue Dichteverlauf ist für verschiedene Dehnungen in den Abb. 6 wiedergegeben. Dort sind auch die Versuchsergebnisse eingetragen.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß man den Aufbau der übermolekularen Cellulosestruktur gut verstehen kann, wenn man von einer molekular-dispersen Lösung ausgeht und bei Beachtung charakteristischer Eigenschaften der Fadenmoleküle — Beweglichkeit, Kristallisationstendenz — die Vorgänge bei der Fällung diskutiert. Es ergibt sich ein System, in welchem kristalline Bereiche durch gemeinsame Fadenmoleküle verhängt sind, die in den Zwischengebieten zur Entstehung von amorphen Bereichen Anlaß geben. Es liegt also nicht einfach ein Gemisch von Kristall und Schmelze vor, sondern eine innige Verwachsung, die gerade das wesentliche Merkmal der micellaren Struktur ist.

2. Es wird gezeigt, daß die von der Annahme einer stäbchenförmigen Micellgestalt ausgehenden Theorien für den Ordnungsverlauf der kristallinen Bereiche bei der Deformation die röntgenographisch erhaltenen Ergebnisse nicht decken können. Eine abgeänderte Theorie wird entwickelt, welche die Annahme langgestreckter blättchenförmiger Micellen und einer affinen Verzerrung der Umgebung jeder Micelle zur Grundlage hat. Die Annahme

der blättchenförmigen Micellengestalt ist aus der röntgenographischen Untersuchung gewalzter Cellulosefolien beweisbar und wird präzisiert. Diese Deformationstheorie liefert tatsächlich die Erklärung für jenen Effekt, welchen die bisherigen Theorien bei Zugrundlegung stäbchenförmiger Micellen nicht zu geben imstande waren: den Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit der beiden Ebenen A_0 (schnelle Orientierung) und A_3 (langsame Orientierung).

3. Die quantitative Prüfung der Theorie erfolgt an Hand von Versuchen, welche in einer vorhergehenden Mitteilung von HERMANS, KRATKY und TREER niedergelegt sind. Es wurden HERMANSSche Hydratcellulosefäden in verschiedenen Quellungszuständen gedehnt und der Verlauf der Orientierung von A_0 und A_3 ermittelt. Die Theorie ergibt den Ordnungsverlauf bei der Dehnung selbst in allen Fällen befriedigend wieder, indem sie sowohl den Einfluß der Verlängerung als auch den der Volumverminderung durch Entquellung bei der Dehnung hochgequollener Fäden richtig erfaßt. Sie gibt schließlich den Unterschied in der Orientierungsgeschwindigkeit der paratropen Ebenen A_0 und A_3 vor allem bei trocken gedehnten Fäden annähernd quantitativ wieder. Der reine Trocknungsvorgang fällt aus dem Rahmen der Theorie heraus.

4. Es wird gezeigt, daß eine Reihe von charakteristischen Effekten bei der Deformation der Hydratcellulosefäden, wie die Grenze der Dehnbarkeit — trockene Fäden bis etwa 100%, höchst gequollene Fäden bis etwa 200% — sowie die Entquellung letzterer Fäden durch bloße Dehnung usw., aus der Vorstellung verstanden werden können, daß eine affine Verzerrung einem micellaren Netz von den beschriebenen Merkmalen aufgeprägt wird.

5. Es wird gezeigt, daß die Vorstellungen der affinen Deformation und eines netzartigen Zusammenhanges der Micellen bei Vorhandensein dehnbarer Scharniere miteinander verträglich sind.

Herrn Prof. Dr. P. A. THIESSEN möchten wir für sein Interesse an unseren Untersuchungen und die großzügige Förderung derselben unseren ergebensten Dank sagen! Mittel zur Durchführung der Untersuchung wurden uns von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt, der wir für diese Unterstützung unseren verbindlichsten Dank aussprechen!

Berlin-Dahlem, Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie!

Über die Quellung und den Auflösungsmechanismus von xanthogenierten Natroncellulosefasern.

IV. Mitteilung.

Von

W. Schramek

(gemeinsam mit Ursula Metzner und Elfriede Seidel).

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 3. 7. 41.)

Das Verschwinden der Röntgeninterferenzen bei der Dispergierung von Cellulosexanthogenaten in verdünnten Natronlaugen findet eine Parallele in der Aufquellung regenerierter Cellulosefasern in verdünnten Natronlaugen (9 bis 9.5% NaOH). Da hier weder Lösung noch völlige statistische Unordnung eintritt und die Molekülorientierung fast völlig erhalten bleibt, so daß eine molekulare Auflösung der vorher kristallinen Bereiche nicht eintritt, kann dieser Zustand auch

bei der Dispergierung von Cellulosexanthogenaten als Grund für das Verschwinden der Röntgeninterferenzen angenommen werden. Auf keinen Fall ist das Verschwinden der Röntgeninterferenzen ein sicherer Beweis für einen molekulardispersen Verteilungszustand.

Bei der röntgenographischen Verfolgung der Umsetzung von Natroncellulose mit Schwefelkohlenstoff und der darauf folgenden Dispergierung des Cellulosexanthogenates mit verdünnter Natronlauge oder Wasser wird beobachtet, daß mitunter die

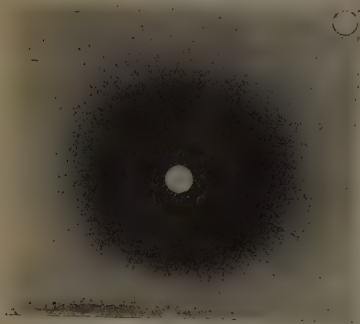


Abb. 1. Cellulosexanthogenat, dispergiert in 11% NaOH .

erhaltenen Reaktionsgemische keine interferenzmäßigen Hinweise auf noch vorhandene Kristallstruktur der Cellulose ergeben (siehe Abb. 1).

Unter Anwendung der Erfahrungen, die bei kristallinen Körpern allgemein gemacht wurden, konnte mit Recht aus dem Verschwinden der Röntgeninterferenzen der Cellulose auf eine nicht kristalline und damit molekulare Auflösung der Cellulose geschlossen werden.

Nun können aber bei der Cellulose derartige Vorgänge des Verschwindens der interferenzmäßigen Beugung auch in anderen Fällen beobachtet werden, ohne daß ein Inlösunggehen oder auch nur Amorphwerden der Substanz im klassischen Sinne die Grundlage bildet. Es sei eines der markantesten Beispiele hier angeführt. Ein Bündel von regenerierten Cellulosefasern mit bestem Orientierungsgrad, und zwar die Sedura-Zellwolle von den Glanzstoffwerken Elberfeld, die ein ausgezeichnetes Punktdiagramm gibt (Abb. 2) wurde mit 9%iger Natronlauge unter Wahrung völlig spannungslosen Reaktionsverlaufes imprägniert.

Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung wurde das Präparat unter ständiger Berieselung mit der gleichen Natronlauge während 4 Stunden Belichtungszeit (50 kV und 12 mA) der röntgenographischen Strukturanalyse unterworfen. Das Ergebnis war wie Abb. 3 zeigt, das Diagramm eines amorphen Gebildes bzw. einer Lösung. Man erkennt lediglich die diffusen Ringe der verdünnten Natronlauge.

Da die Faser trotz der langen Reaktionszeit nur einen sehr geringen Prozentsatz an Substanz verlor (etwa 10%), im übrigen aber ihre Fasergestalt vollständig beibehielt, konnte ein Inlösunggehen der gesamten Cellulosesubstanz nicht die Voraussetzung für das Verschwinden der Röntgeninterferenzen sein. Es mußte viel-

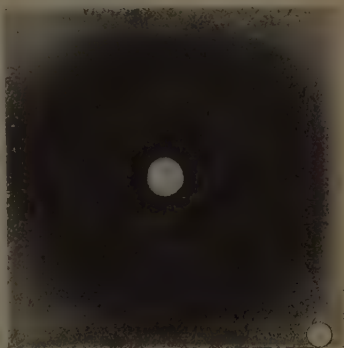


Abb. 2.

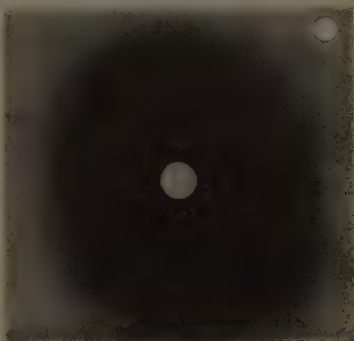
Sedura-Faserbündel in H_2O gequollen.

Abb. 3. Sedura-Faserbündel in 9% NaOH gequollen (spannungslos).

mehr ein Zustand in der Faser erzeugt worden sein, der eine gewisse Ähnlichkeit mit amorphen Zuständen besitzt.

Es war nun notwendig, die Frage zu klären, wie weit der amorphe Zustand erreicht worden, d. h. wie weit die Ordnung in der Faser tatsächlich verlorengegangen ist. Das Untersuchungsergebnis, über welches in folgendem berichtet wird, zeigte, daß nur eine geringfügige Veränderung im Aufbauprinzip der Faser trotz des Verschwindens der Röntgeninterferenzen hervorgerufen worden sein konnte. Hierfür sprechen folgende experimentellen Tatsachen.

1. Durch längeres Lagern der völlig spannungslosen Fasern in 9%iger Natronlauge treten allmählich in stärker werdendem Maße wieder Interferenzen einer Cellulosemodifikation auf, die nicht mehr Hydratcellulose ist, aber auch nicht eindeutig einer der bekannten Modifikationen, die durch Einwirkung von Natronlauge erhalten werden, zugeordnet werden kann.

2. Wird die Einwirkung der 9%igen Natronlauge nicht völlig spannungslos durchgeführt, so wird das Diagramm der Cellulose zwar umgewandelt, es verschwindet aber nicht, sondern es wird nur geschwächt. Dies ist zwanglos aus der sehr starken Quellung des Faserpräparates zu folgern. Das gleiche Diagramm kann auch erhalten werden durch nachträgliches Spannen des spannungslos durchreagierten Präparates. Auch dieses Diagramm kann nicht eindeutig der bekannten Form der Natroncellulose I zugeordnet werden.

3. Verbringt man das völlig spannungslose Cellulosepräparat nach längerer Behandlung mit 9%iger Natronlauge in eine 15%ige Lauge, so gehen auch hier in der vorher diagrammlosen Faser Veränderungen vor, die zu dem undeutlichen Diagramm vermutlich der Na-Cell I führen (siehe Abb. 4).

4. Wird das mehrfach erwähnte diagrammlose Faserpräparat in eine 3 bis 4%ige Natronlauge gebracht, so erhält man ein Diagramm, das allem Anschein nach der Na-Cell IV zugeordnet werden muß (siehe Abb. 5).

5. Wäscht man das in 9%iger Natronlauge diagrammlos gewordene Faserbündel unter Wahrung völliger Spannungslosigkeit mit Wasser aus, so resultiert ein klares Diagramm der Hydratcellulose (siehe Abb. 6).

Sämtliche so erhaltenen Diagramme sind eindeutig Faserdiagramme einer ausgezeichnet orientierten Cellulosefaser. Sie unter-

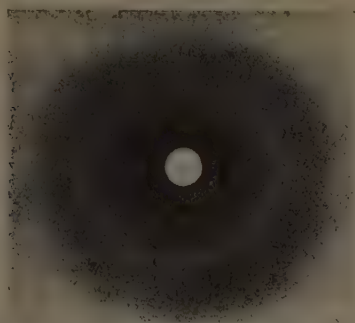


Abb. 4. Sedura-Faserbündel, mit 9% NaOH vorbehandelt, und mit 14,8% NaOH nachbehandelt.

1,3% NaOH

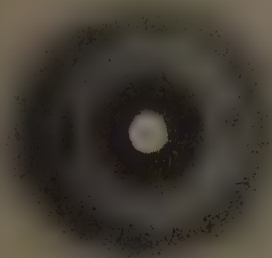


Abb. 5. Sedura-Faserbündel mit 9% NaOH vorbehandelt, mit 3,3% NaOH nachbehandelt.

1,5%



Abb. 6. Sedura-Faserbündel mit 9% NaOH vorbehandelt, mit H_2O spannungslos ausgewaschen.

scheiden sich jedoch in einigen Punkten von dem Diagramm des Ausgangsmaterials.

Die Ausgangssubstanz zeigt auch in gequollenem Zustande fast punktförmige Interferenzen, die allerdings auf den Radien der DEBYE-SCHERRER-Kreise erheblich verschmiert sind. Das Diagramm der wieder ausgewaschenen Faser dagegen zeigt nicht mehr die aus-

gesprochene Punktlage der Interferenzen und weist auf einen Streuwinkel der Lage der kristallinen Aggregate zur Faserachse von etwa $\pm 10^\circ$ hin. Die Interferenzen selbst sind scharf. Die Verschmierung auf Radien der DEBYE-SCHERRER-Kreise ist fast völlig beseitigt. Aus dem Vergleich der Diagramme der unbehandelten Fasern und der aus dem interferenzlos gewordenen Faserbündel regenerierten Fasern geht hervor, daß die in der Ursprungsfaser vorhandenen weniger geordneten oder auch kleineren Aggregate herausgelöst worden sind.

Da in dem Präparat, auf das keinerlei orientierende mechanische Einflüsse ausgeübt wurden, nach scheinbarem völligem Verlust der kristallinen Ordnung (Interferenzlosigkeit des Präparates) allein durch die Beseitigung des hochgequollenen Zustandes in der 9%igen Natronlauge entweder durch stärkere Natronlaugen oder durch verdünnte Natronlaugen oder durch Wasser die vorher vorhandene Faserstruktur fast völlig wiederkehrt, da außerdem der Faserverband nicht verlorengegangen ist und nur ein geringer Prozentsatz (etwa 10% gelöst wurde, kann wohl mit Recht gefolgert werden, daß durch die Einwirkung der 9%igen Lauge die Aggregation der Moleküle nicht völlig verlorengegangen ist, sondern daß sich ein Zustand herausgebildet hat, der zwar nicht mehr den Forderungen, die einer kristallinen Phase gestellt werden, entspricht, aber auch noch weit von einer amorphen, d. h. also statistisch völlig regellosen Anordnung der Moleküle entfernt ist. Aus der Tatsache, daß der Faserverband erhalten geblieben ist, folgt allein schon, daß eine molekulare Auflösung überhaupt nicht anzunehmen ist. Wir glauben, daß die Moleküle, die offensichtlich sich nicht mehr in kristallinem Ordnungszustand befinden, immer noch eine gewisse Parallelorientierung aufweisen und somit noch genügenden Zusammenhalt besitzen, um weder Lösung noch einen völlig amorphen Zustand zu geben. Das Verschwinden der Interferenzen kann dann etwa auf folgende Weise zwanglos gedeutet werden:

Bei Behandlung von regenerierten Fasern mit 9%iger Natronlauge findet, was in gespanntem Zustande der Fasern nachgewiesen werden kann, eine völlige Umwandlung des Gitters in eine neue Modifikation statt, d. h. also es wird eine Natroncellulose gebildet. Gleichzeitig wird fast das Maximum der Alkaliaufnahme erreicht und auch die Quellung steigt zu maximalen Werten an. Bei Naturfasern wird weder das Maximum der Quellung bei direkter Behandlung mit 9%iger Natronlauge erzielt, noch findet Umsetzung in Natron-

cellulose statt. Ein mit der Regeneratcellulosefaser vergleichbarer Zustand wird bei Naturfasern nur erreicht, wenn vorher mit mindestens 15%iger Natronlauge behandelt werden konnte. Wenn auch auf diese Weise bei Naturfasern eine maximale Quellung bei 9% eintritt, so tritt trotzdem kein Verschwinden der Röntgeninterferenzen ein. Durch die starke Aufquellung der Cellulosesubstanz, die sich nicht nur auf die zwischenkristallinen Bereiche erstreckt, sondern auch das Kristallgitter betrifft, erhalten die Moleküle neue Freiheitsgrade der Bewegung. Die Moleküle sind im Gitterzustand als starre, stabförmige Gebilde aufzufassen. Man nimmt an, daß sie sich beim Faserdickenwachstum in der Aneinanderlagerung gegenseitig gestreckt und ausgerichtet haben und in diesem gestreckten Zustand durch die Restvalenz- bzw. Gitterkräfte festgehalten werden. Wird nun durch eine starke Quellung der Gitterverband gelockert, so erhalten die Moleküle die Möglichkeit, in den sogenannten statistisch wahrscheinlichsten Zustand zurückzukehren. Es sei hierbei auf die sehr einleuchtenden Anschauungen von W. KUHN hingewiesen. Die Ätznatron-Wasserkomplexe dringen in das Cellulosegitter ein, weiten es auf und die Cellulosemoleküle, die aus dem starren Gitterverband befreit wurden, kräuseln sich. Dabei ist es nicht notwendig, daß sie im Sinne einer molekularen Dispersion in Unordnung geraten, sie können genau so wie in einem starren Gitterverband durch die Restvalenzkräfte des hydratisierten Ätznatronmoleküls zusammengehalten werden und behalten auf diese Weise noch eine statistische Parallel-Lage. Es bleibt nur noch die Frage offen, warum sich der gleiche Vorgang nicht bei Naturfasern abspielt. Zunächst einmal kann diese Tatsache schon allein dadurch begründet werden, daß bei Direkteinwirkung von 9%iger Natronlauge auf Naturfasern noch keine Gitterumwandlung eintritt, und wenn bei einer Dekonzentrierung der 15%igen Natronlauge auf 9% das Gitter auch nicht verschwindet, so sei darauf hingewiesen, daß, wenn bei Regeneratcellulosefasern das Umwandlungsgitter mit Natronlauge von 15% einmal gebildet wurde, ein vollständiges Verschwinden auch nicht mehr eintritt. Eine andere Erklärung wäre auch noch dadurch gegeben, daß der Aufbau der Naturfasern aus Molekülen von Kettenlängen mit 2000 bis 3000 Glucoseeinheiten ein gänzlich anderer ist, als bei Regeneratcellulosefasern, bei denen die Kettenlängen nur 300 bis 500 Glucoseeinheiten betragen. In der Regeneratcellulose haben wir es daher mit einem gemäß der KRATKYSchen Auffassung vernetzten micellaren Aufbau

zu tun. Die Micellen sind hier als Individuen aufzufassen, die hauptsächlich durch ihre Endfransen miteinander verbunden sind. In der Naturfaser durchlaufen die sehr langen Moleküle mehrere kristalline Bereiche, so daß eine freie Beweglichkeit der Kristallite gegeneinander mindestens beeinträchtigt ist. Es ist daher vorstellbar, daß in der Naturfaser die Kräuselung der Moleküle zurückgedrängt ist und der Ordnungsvorgang der Bildung einer kristallinen Natroncellulosephase, der mit der Kräuselung der Moleküle in Wettbewerb zu stehen scheint, schneller eintritt. Für diese Auffassung spricht die Tatsache, daß bei Durchführung der Reaktion mit 9%iger Natronlauge in gespanntem Zustande das Diagramm nicht verschwindet und andererseits durch nachträgliches Spannen der spannungslos durchreagierten Faser sofort ein Faserdiagramm entsteht, was nur so zu erklären ist, daß die gekräuselten Moleküle durch den Spannungsvorgang teilweise wieder ausgerichtet werden.

Da ähnliche Vorgänge beim Verschwinden und Wiederauftreten von Celluloseinterferenzen in den technischen Viscoselösungen beobachtet werden, ist ein Analogieschluß naheliegend. Auf keinen Fall aber kann nach den oben geschilderten Beobachtungen das Verschwinden des Röntgendiagrammes als Beweis für eine molekulare Aufteilung der kristallinen Bereiche zu einem statistisch ungeordneten Zustand oder für eingetretene molekulare Lösung angesehen werden.

Aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

Orientierende Versuche zur Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters.

Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. XI¹⁾.

Von

G. V. Schulz und F. Blaschke.

(Mit 5 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 28. 7. 41.)

Die allgemeinen Bedingungen werden untersucht, unter denen die Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters in flüssiger Phase (mit und ohne Lösungsmittel) reproduzierbar gestaltet werden kann. Die Reaktion erweist sich als unabhängig von der Größe der Gefäßwand, verläuft also homogen. Die schlechte Reproduzierbarkeit bei den früheren Bearbeitern beruht zum größten Teil auf ungenügender Reinheit des Ausgangsmaterials.

Unter dem Einfluß von Luftsauerstoff und Peroxyden verläuft die Reaktion in zwei zeitlichen Perioden, einer annähernd stationären bis zu einem Umsatz von etwa 20 bis 30% und daran anschließend einer stark beschleunigten (explosiven), die in kurzer Zeit zu vollständigem Umsatz führt. Bei den Sauerstoffversuchen beginnt die Polymerisation erst nach einer Induktionsperiode von einigen Minuten bis zu 1 Stunde, innerhalb derer sich ein Peroxyd aus dem Monomeren und dem Sauerstoff bildet, das dann die Reaktionsketten auslöst. Bei Zugabe von Peroxyd fällt die Induktionsperiode fort.

Bei Ausschluß von Sauerstoff tritt eine sehr langsame thermische Polymerisation ein. Diese ist reichlich eine Größenordnung langsamer als beim Styrol. Die ohne Peroxydzusatz unter Luft durchgeführten Polymerisationen können daher nicht als thermische bezeichnet werden.

Die Auffassung einiger Autoren, daß bei der Polymerisation des Methacrylsäureesters der Wachstumsvorgang als „geschwindigkeitsbestimmende Reaktion“ zu bezeichnen ist, wird aus grundsätzlichen und experimentellen Gründen abgelehnt.

Bei unseren Versuchen, die Kinetik der Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters aufzuklären, zeigte sich bald, daß bei diesem Stoff sowohl die experimentellen Bedingungen wie auch der Reaktionsverlauf selbst nicht so einfach waren, wie bei dem bisher am ausführlichsten untersuchten Styrol. Auch frühere Bearbeiter haben dieses festgestellt. So fand STRAIN, daß der Polymerisationsverlauf unter Sauerstoff sowie unter Stickstoff eine ausgeprägte Induktions-

¹⁾ X. Mitteilung: Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 116; gleichzeitig 275. Mitteilung über makromolekulare Verbindungen. 274. Mitteilung: H. STAUDINGER und E. HUSEMANN, Naturwiss. 29 (1941) 534.

periode aufweist, zum Teil auch sich dauernd während der Reaktion beschleunigt¹⁾. NORRISH und BROOKMANN²⁾ geben an, daß die Versuche, die unter Luft oder unter Sauerstoff ausgeführt wurden, sehr schlecht reproduzierbar sind. Ferner zeigten diese Autoren, daß im Gegensatz zum Styrol hier nur sehr schwer die Reaktion isotherm gehalten werden kann, und zwar ihrer Annahme nach wegen der beim Methacrylsäureester größeren Schwierigkeit, die Reaktionswärme rasch abzuleiten.

Im folgenden teilen wir eine Reihe von Messungen mit, die uns dazu dienten, den äußeren Verlauf der Polymerisation unter weit variierten Bedingungen kennenzulernen, um die geeigneten Versuchsbedingungen zu finden, mit Hilfe derer die genauere Reaktionskinetik des Vorganges zu ermitteln war. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, möglichst weitgehend die Versuchsfehler auszuschalten, auf die die schlechte Reproduzierbarkeit bei den früheren Bearbeitern zurückzuführen ist.

Die in den ersten Abschnitten (II und III) mitgeteilten Versuche dienen der Ermittlung des Einflusses der Reinigung des Ausgangsproduktes und der Gefäßwand, sowie der Größe der Wandfläche. In weiteren Versuchen (Abschnitt IV und V) wurde der Reaktionsverlauf unter Sauerstoff und bei Zugabe von Benzoylperoxyd durchgemessen. Es zeigte sich hierbei, daß der Ester im unverdünnten Zustand eine ausgesprochene Neigung hat, entweder gleich bei Beginn der Polymerisation oder während ihres Verlaufes zu einer explosiven Reaktionsform überzugehen. Über eine genaue Untersuchung dieser Erscheinung soll an anderer Stelle berichtet werden³⁾. Hier sei nur mitgeteilt, daß auch diese explosiven Reaktionsverläufe gut reproduzierbar sind, und daß sie weniger von den äußeren als den inneren Bedingungen der Reaktion (Temperatur, Menge und Art des Beschleunigers, Verdünnung usw.) abhängen.

Im Abschnitt VI werden einige Versuche über die thermische Polymerisation (unter Stickstoff) mitgeteilt.

Wie in den früheren Arbeiten wurde auch diesmal großer Wert darauf gelegt, den Polymerisationsgrad des entstehenden Produktes während des ganzen Vorganges genau zu verfolgen. Die Molekulargewichtsbestimmung geschah viscosimetrisch, nachdem in einer voran-

¹⁾ D. E. STRAIN, Ind. Engng. Chem. **30** (1938) 345. ²⁾ R. G. W. NORRISH und E. F. BROOKMANN, Proc. Roy. Soc. London (A) **171** (1939) 147. ³⁾ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. **47** (1941) Novemberheft.

gegangenen Arbeit¹⁾ die Beziehung zwischen Molekulargewicht und spezifischer Viscosität der Polymethacrylsäureester auf Grund ausgedehnter osmotischer Bestimmungen ermittelt worden war. Die Messung des Polymerisationsgrades erschien auch deshalb von besonderem Interesse, weil nach Versuchen von NORRISH und BROOKMANN²⁾ die Kettenlänge der entstehenden Polymeren während des ganzen Reaktionsverlaufes zunehmen sollte. Die Autoren zogen daraus den Schluß, daß die Wachstumsreaktion bei der Polymerisation die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion sei. Nun wurde in einer früheren Arbeit³⁾ darauf hingewiesen, daß der Begriff der geschwindigkeitsbestimmenden Teilreaktion zwar auf Stufenreaktionen jedoch nicht auf Kettenreaktionen anwendbar ist. Im folgenden wird gezeigt, daß auch die Messungen, auf denen die Auffassungen von NORRISH und BROOKMANN basieren, von uns nicht bestätigt werden können, so daß man annehmen muß, daß die Viscositätsbestimmungen von diesen Forschern nicht sachgemäß ausgeführt worden sind.

I. Versuchsmethoden.

a) Polymerisation.

Zur Polymerisation wurde eine abgemessene Menge des Monomeren wie bei den früheren Arbeiten in Glasröhren eingeschmolzen und dann in einen Thermostaten gebracht⁴⁾. Nach bestimmten Zeiten wurde die Reaktion durch Abkühlen unterbrochen. Wurde die Polymerisation unter Luft vorgenommen, so wurde vor dem Zuschmelzen der untere Teil des Rohres, das zu etwa einem Drittel mit Monomerem gefüllt war, in Trockeneis eingefroren. Bei Nichteinhaltung dieser Vorsichtsmaßregel entstand oft beim Abschmelzen im Reaktionsgefäß eine Stichflamme. Da diese den Sauerstoffgehalt verminderte und ferner dabei undefinierte Verbrennungsprodukte auftraten, ergaben sich dann unreproduzierbare Meßergebnisse. Bei der Polymerisation unter Sauerstoff wurde nach Einfrieren des Monomeren durch Aufsetzen eines T-Stückes mit zwei Hähnen mehrmals abwechselnd evakuiert und O_2 eingelassen, wobei darauf geachtet wurde, daß im Moment des Abschmelzens Atmosphärendruck herrschte. Bei den Versuchen mit Benzoylperoxyd wurde in derselben Weise Stickstoff eingefüllt.

¹⁾ G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. 158 (1941) 136.

²⁾ NORRISH und BROOKMANN, loc. cit.

³⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B)

50 (1941) 116.

⁴⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) 34 (1936) 187.

b) Bestimmung des Umsatzes.

Für die Umsatzbestimmung wurden zwei Methoden angewandt. War der Umsatz gering, so daß der Rohrinhalt noch verhältnismäßig leichtflüssig war, so wurde das Polymere vom Monomeren durch Eingießen in Petroläther (Siedebereich 50° bis 70°) abgetrennt. Wir überzeugten uns durch entsprechende Versuche, daß auch schon niedere Glieder der Reihe der Polymethacrylsäureester in Petroläther vollständig unlöslich sind. Das abfiltrierte Polymere mußte etwa 2 Tage im Vakuum bei 40° getrocknet werden, bis es gewichtskonstant war.

Hatte das Reaktionsprodukt die Eigenschaft eines Gels von höherer Konsistenz (was je nach dem Polymerisationsgrad bei 20 bis 30 % Umsatz eintrat), dann konnte der Umsatz in sehr einfacher und schneller Weise durch Dichtemessungen nach der Schwebemethode ermittelt werden. Zu diesem Zweck wurde ein Stück des Reaktionsgemisches, das selbstverständlich blasenfrei sein mußte, in eine bestimmte Menge des reinen Monomeren eingebracht und dann aus einer Bürette soviel Tetrachlorkohlenstoff zugegeben, bis das spezifische Gewicht des Flüssigkeitsgemisches gleich dem des Reaktionsgemisches war. Die Dichte des Methacrylsäureester—Tetrachlorkohlenstoff-Gemisches ist, wie wir uns überzeugten, eine lineare Funktion der Zusammensetzung, auch tritt beim Mischen keine Wärmetönung ein, die die Messung erschwert hätte. Es wurde angenommen, daß auch die Dichte der Mischung von Monomeren und Polymeren sich additiv verhält. Die entsprechenden Dichten wurden nachgemessen und es ergaben sich bei 20° folgende Werte (bezogen auf H_2O von 4°): Monomeres: 0.9438; Polymeres: 1.19¹⁾; CCl_4 : 1.5904.

Selbstverständlich muß die Messung rasch geschehen, damit während ihrer Dauer keine Quellung oder Entquellung eintritt. Diese „Titration“ kann leicht in 20 bis 30 Sekunden beendet sein. Es ist jedoch nicht von Einfluß auf das Ergebnis, wenn die Messung etwas langsamer (1 bis 2 Minuten) ausgeführt wird, da das Ein- bzw. Ausströmen des Monomeren aus dem Gemisch sehr langsam vor sich geht.

Vergleichsversuche mit der Fällungsmethode gaben gute Übereinstimmung.

¹⁾ Ein Block des Polymeren wurde hergestellt, indem Monomeres unter Luft 14 Tage auf $100^{\circ} C$ gehalten wurde.

c) Bestimmung des Polymerisationsgrades.

Die Molekulargewichtsbestimmungen wurden viscosimetrisch durchgeführt. Das Polymere wurde in Chloroform gelöst und die Viskosität im OSTWALD-Viscosimeter gemessen. Bei derartigen Messungen treten leicht folgende Fehler auf. Einmal wird die bei ruhender oder nur schwach bewegter Flüssigkeit isotrope Richtungsverteilung der gelösten Moleküle durch das Geschwindigkeitsgefälle in der Kapillare gestört. Man erhält dann einen Gang der Viskosität mit dem Geschwindigkeitsgefälle, dessen Stärke vom Molekulargewicht abhängig ist¹⁾. Die Messungen sind, um einwandfreie Resultate zu ergeben, bei möglichst geringem Geschwindigkeitsgefälle (möglichst nicht über 1000 sec^{-1}) auszuführen. Ferner treten Fehler bei Vernachlässigung der HAGENBACH-Korrektur auf. In einer früheren Arbeit²⁾ wurden Viscosimeterdimensionen angegeben, bei denen diese Fehler vermieden werden können. Bei der vorliegenden Arbeit benutzten wir Viscosimeter von folgenden Dimensionen: Durchmesser der Kapillare 0,3 mm, Länge 11 cm. Die Ausflußzeit von 1 cm^3 Chloroform (obere Kugel) betrug dann 170,1 sec. Unter diesen Bedingungen ist das mittlere Geschwindigkeitsgefälle 1280 sec^{-1} . Der durch Vernachlässigung der HAGENBACH-Korrektur bedingte Fehler beträgt 1,3%. Da er für alle gemessenen Stoffe gleich ist, kann er unberücksichtigt bleiben.

Als die für einen Stoff charakteristische Konstante, aus der das Molekulargewicht berechnet wird, benutzt man nach STAUDINGER³⁾ die Viscositätszahl

$$\frac{\eta_{sp}}{c} \equiv \frac{1}{c} \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}, \quad (1)$$

worin η_{sp} die spezifische Viskosität, η und η_0 die Viskositäten von Lösung und Lösungsmittel, c die Konzentration in g/Liter sind. Für manche Stoffe ist η_{sp}/c im Bereich kleiner Konzentrationen annähernd unabhängig von der Konzentration. Bei vielen Stoffen, zu denen auch die Polymethacrylsäureester gehören, zeigt η_{sp}/c auch schon bei kleinen Konzentrationen einen Gang mit der Konzentration. In solchen Fällen ist nur der Grenzwert der Viscositätszahl, der als Z_η bezeichnet sei, eine eindeutige, zur Molekulargewichtsbestimmung ge-

¹⁾ Über diese Abweichungen vom HAGEN-POEUILLESchen Gesetz vgl. H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, 1932. ²⁾ G. V. SCHULZ, Z. Elektrochem. 43 (1937) 479. ³⁾ H. STAUDINGER, Die hochmolekularen organischen Verbindungen.

eignete Stoffkonstante. Wie von uns früher gezeigt wurde¹⁾, ist dieser Grenzwert aus dem η_{sp}/c -Wert bei einer beliebigen Konzentration nach der Gleichung

$$Z_\eta \equiv \lim_{c \rightarrow 0} (\eta_{sp}/c) = \frac{\eta_{sp}/c}{1 + K_\eta \eta_{sp}} \quad (2)$$

zu berechnen, wenn man die für eine polymerhomologe Reihe gültige Konstante K_η kennt. Für diese fanden wir bei Polymethacrylsäureester den Wert 0.30. In Tabelle 1 sind zwei Meßreihen aus der früheren Arbeit angegeben, aus denen die Gültigkeit der Gleichung (2) hervorgeht.

Tabelle 1. Prüfung von Gleichung (2) an zwei Polymethacrylsäureestern verschiedenen Molekulargewichtes und verschiedener Vorbehandlung.

c g/Liter	η_{sp}	$\frac{\eta_{sp}}{c} \cdot 10^2$	$Z_\eta \cdot 10^2$ nach Gl. (2)
Produkt II (unfraktioniert).			
0.647	0.053	8.19	8.06
1.33	0.113	8.50	8.22
2.73	0.234	8.57	8.01
5.20	0.480	9.23	8.07
Produkt V (unfraktioniert).			
0.0883	0.043	48.35	47.7
0.1800	0.089	49.15	47.85
0.3523	0.178	50.45	47.9
0.6929	0.370	53.4	48.1
0.9005	0.492	54.6	47.6

Wie an einer großen Reihe von Polymethacrylsäureestern verschiedener Darstellungsart mit Molekulargewichten von 13000 bis 850000 mit Hilfe osmotischer und viscosimetrischer Messungen gefunden wurde²⁾, läßt sich der Polymerisationsgrad unfraktionierter Produkte nach der Gleichung

$$\bar{P} = \frac{Z_\eta - 0.90 \cdot 10^{-2}}{0.59 \cdot 10^{-4}} \quad (3)$$

bestimmen.

d) Temperaturmessung.

Der Temperaturverlauf während der Reaktion wurde durch ein Thermoelement aus Kupfer-Konstantan gemessen. Zu diesem Zweck wurde in das als Reaktionsgefäß dienende Glasrohr von 20 mm Durchmesser axial ein unten zugeschmolzenes dünnwandiges Glas-

¹⁾ G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, J. prakt. Chem. 158 (1941) 130.

²⁾ G. V. SCHULZ und A. DINGLINGER, J. prakt. Chem. 158 (1941) 136.

rohr von etwa 6 mm Durchmesser eingeschmolzen. Die mit *Hg* gefüllte Kuppe befand sich genau in der Mitte der reagierenden Substanz. In das Quecksilber tauchten die blanken Enden des Kupfer- bzw. Konstantandrahtes.

II. Reinigung des Methacrylsäureesters.

Das Ausgangsprodukt enthielt von der Darstellung her etwas Schwefeldioxyd und Methanol. Ferner war ihm zur Stabilisierung Hydrochinon zugesetzt. Wir versuchten zunächst, die Reinigung durch dreimalige Vakuumdestillation unter N_2 zu erreichen, wobei jedesmal ein ziemlich großer Vorlauf und Rückstand abgetrennt wurden. Jedoch erhielten wir hierbei keine reproduzierbaren Verhältnisse, wie die vier in Tabelle 2 dargestellten Versuche zeigen. Besonders im Anfangsverlauf der Reaktion trat eine unreproduzierbare „Induktionsperiode“ auf, so daß das auf diese Art gewonnene Monomere für reaktionskinetische Messungen völlig unbrauchbar war.

Tabelle 2. Reproduzierbarkeit des Umsatzes bei nur durch Destillation gereinigtem Monomeren (vier unabhängige Versuche bei 100° C unter Luft).

Zeit in Std.		Umsatz (%)		
1	5·49	6·11	0·53	1·27
2	26·1	23·3	14·3	15·8

Diese „Induktionsperiode“ wird zum großen Teil durch Spuren von Hydrochinon oder Chinon verursacht, die bei der Destillation wegen ihres nicht unerheblichen Dampfdruckes mit übergehen. Die Reinigungsmethode wurde daher in folgender Weise abgeändert. Das Rohprodukt wurde dreimal mit etwa der gleichen Menge 25%iger Natronlauge ausgeschüttelt. Das Wasser wurde dann durch mehrmaliges Waschen mit Calciumoxyd entfernt. Darauf wurde zweimal im Vakuum unter Stickstoff destilliert. Mit diesem Ester erhielten wir die im nächsten Abschnitt mitgeteilten Ergebnisse, die eine wesentlich bessere, wenn auch noch nicht ganz befriedigende Reproduzierbarkeit ergaben.

Der gereinigte Ester hatte folgende Eigenschaften: Schmelzpunkt -46° bis -47° ; Siedepunkt unter Atmosphärendruck $99\cdot7^\circ$; Siedepunkt im Vakuum (etwa 10 bis 15 mm *Hg*) 21° bis 23° C.

¹⁾ D. E. STRAIN, R. G. KENELLY und H. R. DITTMAR (Ind. Engng. Chem. 31 (1939) 382) finden für den Schmelzpunkt -48° und für den Siedepunkt $100\cdot3^\circ$.

NORRISH und BROOKMANN¹⁾ erhielten bei Polymerisationsversuchen mit Methacrylsäureester unter Luft völlig unreproduzierbare Ergebnisse. Da sie ihren Ester nur durch Destillation gereinigt hatten, ist anzunehmen, daß dieser noch wechselnde Spuren von Stabilisator enthielt.

III. Einfluß der Wandreinigung und der Größe der Wandfläche.

Die Reaktionsgefäße bestanden aus gewöhnlichem Thüringer Glas²⁾. Jedes Gefäß wurde zunächst mehrfach mit Wasser ausgespült und dann mehrere Tage mit destilliertem Wasser gefüllt stehen gelassen. Sodann wurden folgende vier Reinigungsmethoden hinsichtlich ihres etwaigen Einflusses auf die Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht:

1. Mehrmals mit Aceton ausgespült und über Nacht mit Aceton gefüllt stehen gelassen. Dann 24 Stunden im Wasserstrahlvakuum bei 40° getrocknet.

2. 2 Stunden mit kräftigem Wasserdampfstrahl gedämpft, sodann getrocknet wie unter 1.

3. Die beiden vorangegangenen Methoden in der Reihenfolge 1., 2. kombiniert.

4. 24 Stunden mit konzentrierter Salpetersäure gefüllt stehen gelassen. Sodann mit Wasser ausgespült und nach Trocknung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf schwache Rotglut unter angeschlossenem Wasserstrahlvakuum erhitzt. Anschließend weiter behandelt wie unter 2.

Diese Röhren wurden wie im Abschnitt I beschrieben mit Monomeren gefüllt und unter Luft $\frac{1}{2}$ bzw. 1 Stunde auf 100° C erhitzt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 3. Es sind jedesmal eine Anzahl Einzelversuche und der dazugehörige Mittelwert angegeben.

Tabelle 3. Einfluß der Wandreinigung.

Zeit in Min.	Umsatz (%)			
	(1) Aceton	(2) gedämpft	(3) Acet. ged.	(4) HNO_3 usw.
30	2.6 3.1 } 2.0 3.05	3.3 3.15 3.0 }	2.8 } 2.8 2.8 }	2.5 2.6 } 2.5 2.4 2.4 }
60	11.0 10.0 } 9.6 9.0 9.4 }	12.0 11.0 10.0 }	8.7 } 9.0 9.3 }	9.3 9.2 } 9.3 8.3 8.6 } 11.3 8.6 }

¹⁾ NORRISH und BROOKMANN, loc. cit.
außen 22 mm, die Wandstärke etwa 1 mm.

²⁾ Der Röhrendurchmesser betrug

Man sieht, daß die Reproduzierbarkeit sehr viel besser ist als in Tabelle 2. Sie ist noch nicht ganz befriedigend, jedoch ausreichend, besonders wenn man jede Messung wiederholt und den Mittelwert bildet. Die Reinigungsmethoden 1., 3. und 4. stimmen in ihren Ergebnissen befriedigend überein. Methode 2. liefert etwas höhere Werte. Wir haben daher im allgemeinen bei den später beschriebenen Versuchen Methode 1. angewandt. In besonderen Fällen benutzten wir auch Methode 4.

Die Beeinflussung der Polymerisation durch die Größe der Wandfläche wurde in folgender Weise untersucht. Es wurden Glasstäbe in die Reaktionsröhren gebracht, die ihre ganze Länge ausfüllten und die Wandfläche verdoppelten. Dann wurde Ester bis zu derselben Höhe eingefüllt wie bei den Vergleichsversuchen (ohne Stäbe), so daß das Verhältnis zwischen Ester und Luft in beiden Fällen gleich war. Die Reinigung der Gefäßwand und der Glasstäbe geschah nach Methode 4. Das Ergebnis ist in Tabelle 4 angegeben. Man sieht, daß kein Wandeinfluß innerhalb der Fehlergrenzen zu bemerken ist. Es handelt sich daher bei der Polymerisation um eine rein homogene Reaktion.

Tabelle 4. Einfluß der Wandfläche.

Zeit in Min.	Umsatz (%)			
	Wand einfach		Wand verdoppelt	
30	2.5	2.6	2.5 ± 0.1	2.3 } 2.37 ± 0.1
	2.4	2.4		
60	8.3	8.6	8.3 ± 0.3	7.7 } 7.85 ± 0.15
	8.1			

Die Polymerisation unter dem Einfluß von Benzoylperoxyd ist, wie Tabelle 5 an vier Beispielen zeigt, besser reproduzierbar als die vorangehend mitgeteilten Versuche, jedoch war auch hierbei die

Tabelle 5.

Reproduzierbarkeit bei Versuchen mit Benzoylperoxyd.

Konz. des Peroxyds	Temp. in °C	Zeit in Min.	Umsatz (%)			
			Einzelwerte			Mittelwert
0.3%	70	20	6.2	6.6		6.4 ± 0.2
		40	11.9	12.6	13.3	12.6 ± 0.7
4.0%	50	35	7.3	7.8	7.6	7.55 ± 0.25
		70	16.0	16.3	15.35	15.9 ± 0.5

Reproduzierbarkeit nicht ganz so gut wie beim Styrol. Wir haben daher bei allen wichtigeren Meßreihen jeden Wert mehrfach reproduziert und dann mit den daraus gebildeten Mittelwerten gerechnet.

Schließlich wurde noch untersucht, ob die Polymerisation durch geringe Mengen Wasser beeinflusst wird. Zu diesem Zweck wurde einigen Proben 1 Tropfen destillierten Wassers zugesetzt, und diese dann erhitzt. Als Mittelwert einiger Messungen ergab sich 8,9% Umsatz in 1 Stunde, was innerhalb der Fehlergrenzen mit den „trockenen“ Versuchen (vgl. Tabelle 3) übereinstimmt. Die Schwankungen der unter Luft ausgeführten Versuche können also nicht auf Feuchtigkeits Spuren zurückgeführt werden.

IV. Der Reaktionsverlauf unter verschiedenen Bedingungen.

a) Polymerisation in unverdünntem Zustand.

Aus einer großen Anzahl von durchgemessenen Polymerisationsverläufen werden im folgenden nur einige Beispiele beschrieben, aus denen der allgemeine Charakter der Reaktion hervorgeht. Wir bestimmten außer dem Bruttoumsatz noch den Polymerisationsgrad und den Temperaturverlauf in Abhängigkeit von der Zeit. Ferner verfolgten wir laufend während der Reaktion die Viskosität des Reaktionsgemisches¹⁾.

In den Abb. 1 und 2 ist der Verlauf der Bruttoreaktion und der Temperaturgang für die Polymerisation unter Luft bei 100° und 140° dargestellt. Bei der tieferen Temperatur hat die Reaktion eine deutliche Induktionsperiode von etwa 13 Minuten, nach deren Ablauf erst der Umsatz merklich wird. Die Reaktion verläuft dann zunächst bis zu einem Umsatz von etwa 15% annähernd linear mit der Zeit, um sich darauf stark zu beschleunigen. In dem Beschleunigungsbereich tritt gleichzeitig eine Temperatursteigerung um 35° ein²⁾. Bei 140° sieht die Reaktion völlig anders aus. Die Induktionsperiode tritt nicht mehr auf und gleichzeitig ist von einer Reaktionsbeschleunigung im Laufe der Zeit nichts mehr zu bemerken. Die Polymerisation unter Sauerstoff (vgl. Abb. 3) zeigt das gleiche Bild, nur daß die Reaktionsgeschwindigkeit größer ist.

¹⁾ Erscheint demnächst in Z. Elektrochem. ²⁾ Die Temperatureffekte wurden zuerst von englischen Autoren beschrieben, die sie jedoch nicht genauer untersucht haben. Vgl. CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) 170 (1939) 300; NORRISH und BROOKMANN, loc. cit.

Um die Reaktionsbeschleunigung zu erklären, läge die Annahme nahe, daß die durch das Fortschreiten der Reaktion bedingte Viscositätssteigerung des Polymerisates die Bedingungen für die Wärme-

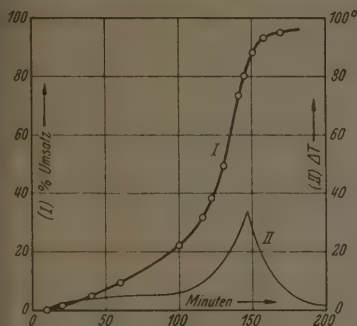


Abb. 1. Polymerisations- und Temperaturverlauf bei 100° C unter Luft.



Abb. 2. Polymerisations- und Temperaturverlauf bei 140° C unter Luft.

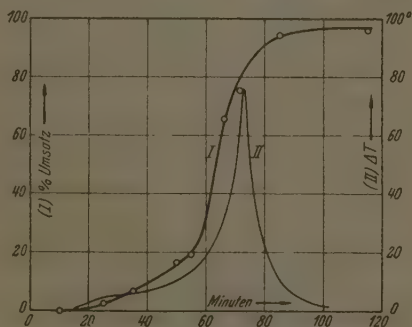


Abb. 3. Polymerisations- und Temperaturverlauf bei 100° C unter Sauerstoff.

ableitung (durch Konvektion) fortlaufend verschlechtert, und das die hierdurch bedingte Temperaturerhöhung das Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit verursacht. Eingehende Viscositätsmessungen während der Reaktion, über die a. a. O. berichtet wird, zeigten jedoch, daß dieses nicht der Fall ist, sondern daß die Reaktionsbeschleunigung den Charakter einer Explosion durch Kettenverzweigung im Sinne

SEMENOFFS hat, so daß die Temperatureffekte nur sekundäre Bedeutung haben.

Von besonderem Interesse ist die Erklärung der Erscheinung, daß bei höheren Temperaturen sowohl die Induktionsperiode wie auch der explosive Charakter der Reaktion zurücktreten. Tabelle 6 gibt über diese Effekte noch nähere Aufklärung¹⁾.

Tabelle 6. Induktionsperiode und angenäherte Geschwindigkeit der stationären Reaktion (Versuche unter Luft).

Temp. in °C	Induktions- periode in Min.	Zeit für 5—15% Umsatz	$v_{gr} \cdot 10^4$ (mittel) ²⁾	Geschwindigkeits- verlauf
90	40	85	1.8	beschleunigt
100	13.5	49	3.2	"
110	7	24.5	6.4	"
120	3	18	8.7	konstant
130	0	14	11	verlangsamt
140	0	12	13	"
150	0	12	13	"

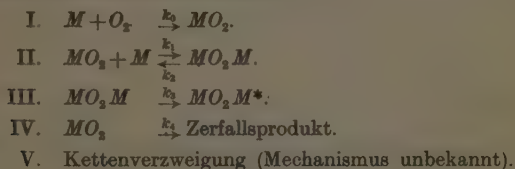
Man erkennt, daß die Induktionsperiode bei etwa 125° verschwindet, und daß in diesem Temperaturbereich der Übergang der Reaktion von einem explosiven zu einem „stationären“ Verlauf eintritt. Bei 120° überlagern sich die beiden Reaktionsmechanismen derart, daß ein annähernd linearer Verlauf bis zu etwa 90% Umsatz eintritt. In der 4. Spalte der Tabelle 6 ist die Bruttogeschwindigkeit eingetragen, die während der ersten ungefähr stationären Periode auftritt. Sie wurde berechnet aus der Zeit, die zwischen 5 und 15% Umsatz vergeht (Spalte 3). Es zeigt sich dabei, daß die Temperatur oberhalb von 120° nur noch sehr wenig beschleunigend auf den Reaktionsverlauf einwirken. Oberhalb von 150° wird sogar bei Temperaturerhöhung die Geschwindigkeit verlangsamt.

Die Aufklärung all dieser Erscheinungen ergibt sich in folgender Weise. Der Primärakt bei der Polymerisation unter Sauerstoffeinfluß ist eine stark zusammengesetzte Reaktion. Wie wir durch direkte Bestimmungen nachweisen konnten³⁾, bildet sich zunächst aus Sauerstoff und dem Monomeren ein Peroxyd, das dann die Polymerisation einleitet. Die Reaktionsbeschleunigung durch das Peroxyd findet in

¹⁾ Weitere Einzelangaben bei G. V. SCHULZ und F. BLASCHKE, Z. Elektrochem. 47 (1941) im Druck. ²⁾ Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind in Mol · Liter⁻¹ · sec⁻¹ gerechnet. ³⁾ Unveröffentlichte Versuche.

ähnlicher Weise statt wie beim Styrol¹⁾, nämlich indem sich zwischen dem Peroxyd und weiterem Monomeren zunächst eine Zwischenverbindung bildet, die durch Umlagerung oder Zerfall in das aktive Primärprodukt übergeht, von dem dann die Reaktionsketten ausgehen. Diesem Vorgang überlagert sich ein thermischer Zerfall des Peroxydes, der bei Temperaturen über 120° stärker hervortritt, so daß eine noch weiter erhöhte Temperatur dann keine merkliche Beschleunigung mehr hervorbringen kann.

Folgende Reaktionen sind demnach am Primärakt beteiligt (*M* bedeutet ein monomeres Molekül):



Bei tiefer Temperatur ist die Geschwindigkeitskonstante k_0 sehr klein. Das Peroxyd MO_2 bildet sich sehr langsam und daher kommt die Reaktion erst nach einer Induktionsperiode merklich in Gang. Dann stellt sich eine Zeit lang ein annähernd stationärer Reaktionsverlauf ein, da die Bildung des Peroxydes nach Reaktion I und sein Verbrauch nach II bzw. IV sich etwa die Waage halten. Inzwischen läuft der Verzweigungsvorgang an, der nach etwa 15 bis 20% Umsatz merklich wird, und dann innerhalb kurzer Zeit die Reaktion heftig beschleunigt.

Bei Temperaturerhöhung werden besonders die Reaktionen I und IV beschleunigt. Das führt einerseits zum Verschwinden der Induktionsperiode. Andererseits kann sich als Folge der Zersetzung nach IV nur noch eine geringe stationäre Peroxydkonzentration ausbilden. Infolgedessen wirken höhere Temperaturen kaum mehr beschleunigend auf die Reaktion ein. Das Verschwinden der Explosion hängt wahrscheinlich auch damit zusammen, daß bei zunehmender Temperatur das Peroxyd zersetzt und dadurch die Reaktion abgestoppt wird.

Setzt man dem Monomeren von vornherein Peroxyd zu, so bekommt die Reaktion einen wesentlich übersichtlicheren Charakter, wie Abb. 4

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **89** (1938) 246.

zeigt. Die Induktionsperiode verschwindet, und man erhält bis zu einem Umsatz von etwa 20% einen annähernd stationären Reaktionsver-

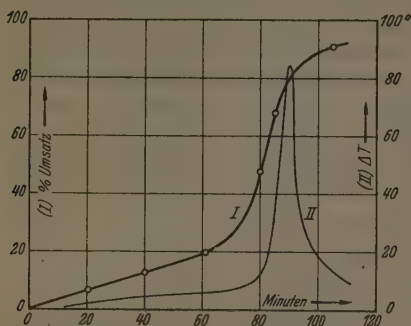


Abb. 4. Polymerisations- und Temperaturverlauf bei 70° C und Zusatz von 0,3% Benzoylperoxyd.

lauf mit fast konstanter Bruttogeschwindigkeit. Später tritt dann auch in diesem Fall eine kräftige Reaktionsbeschleunigung mit starkem Temperaturanstieg ein. Der Mechanismus der polymerisationsfördernden Wirkung der Peroxyde läßt sich aus der stationären Anfangsperiode des Verlaufes ermitteln, wie in der nachfolgenden Arbeit beschrieben wird.

b) Polymerisation im gelösten Zustand.

Nimmt man die Polymerisation in Benzollösung vor, so zeigt sich, daß der explosive Verlauf mit zunehmender Verdünnung abnimmt, um schließlich bei Konzentrationen von 40% und darunter ganz zu unterbleiben. Der zeitliche Verlauf der Polymerisation bei zwei Verdünnungen ist in Abb. 5 dargestellt. Man erkennt, daß die

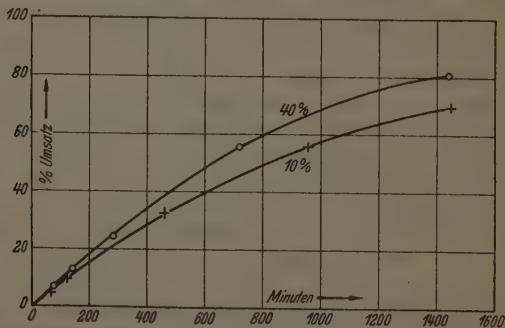


Abb. 5. Verlauf der Polymerisation im gelösten Zustand bei 50° C bei zwei Konzentrationen (40 und 10% Methacrylsäureester in Benzol). Zusatz: 1,0% Benzoylperoxyd.

Reaktion hier ein normales Aussehen gewinnt. Die genaue Analyse der in Abb. 5 dargestellten Kurven ist in der nächsten Arbeit vorgenommen.

V. Zeitliche Entwicklung des Polymerisationsgrades.

NORRISH und BROOKMANN¹⁾ geben an, daß der Polymerisationsgrad des entstehenden Polymeren während der Reaktion etwa proportional dem Umsatz ansteigt. Sie schließen daraus, daß der Wachstumsvorgang die geschwindigkeitsbestimmende Reaktion bei der Polymerisation sei. Wenn die Versuche der englischen Autoren zutreffen, so müßte man annehmen, daß nur ganz am Beginn der Reaktion Ketten angeregt werden, und daß dann das Fortschreiten der Reaktion nur im Wachstum dieser Ketten bestünde, was sehr unwahrscheinlich ist.

Eine genaue Bestimmung des Polymerisationsgrades nach den im Abschnitt Ic beschriebenen Methoden ergab für die Polymerisationsgrade die in Tabelle 7 zusammengestellten Werte. Es zeigt sich, daß von einer Zunahme des Polymerisationsgrades während der Reaktion nichts zu bemerken ist, sondern daß dieser innerhalb der Fehler-

Tabelle 7. Umsatz und Polymerisationsgrad.

Zeit in Min.	Umsatz in %	$Z_p \cdot 10^3$	Polym.-Grad nach Gl. (3)
I. Unverdünnt unter Luft (100°).			
10	0.22	38.9	6440
20	1.62	40.95	6800
40	4.91	40.6	6720
60	9.71	39.0	6480
100	22.3	38.5	6380
II. Unverdünnt unter Sauerstoff (100°).			
10	0.005	—	—
25	2.45	20.0	3240
35	6.84	23.8	3880
50	16.63	19.3	3120
55	19.11	22.4	3650
65	26.2	20.9	3390
III. Unverdünnt + 0.3% Peroxyd (70°).			
20	6.4	18.05	2910
40	12.9	16.7	2690
61	21.0	16.5	2690
80	46.7	20.8	3240
105	92.2	18.0	2880

¹⁾ NORRISH und BROOKMANN, loc. cit.

grenze konstant bleibt, was wir auch schon früher beim Styrol gefunden hatten¹⁾. Daraus ist zu schließen, daß die Länge der Reaktionsketten während der Reaktion annähernd konstant ist, was die Aufklärung des Reaktionsmechanismus sehr erleichtert. Wir haben noch eine große Anzahl weiterer Messungen ausgeführt, die alle das gleiche Resultat ergaben. Es bleibt uns daher nur der Schluß übrig, daß die Ergebnisse von NORRISH und BROOKMANN auf Versuchsfehlern beruhen.

Die erwähnten Autoren suchen ihre Ansicht, daß das Kettenwachstum geschwindigkeitsbestimmend sei, auch noch durch Versuche über die Mischpolymerisation von Methacrylsäureester mit Styrol zu beweisen. Wie in einer früheren Arbeit nachgewiesen wurde, handelt es sich jedoch bei dieser Fragestellung um ein Scheinproblem, da bei Kettenreaktionen die Teilreaktionen in keinem festen Verhältnis zueinander stehen (wie bei Stufenreaktionen) und daher keine einzelne von ihnen die Geschwindigkeit allein bestimmen kann²⁾.

VI. Polymerisation unter Stickstoff.

Nachdem sich herausgestellt hatte, daß das Styrol rein thermisch zur Polymerisation angeregt werden kann, jedoch das Vinylacetat nach den Untersuchungen von STAUDINGER und SCHWALBACH³⁾ sowie CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL⁴⁾ bei Ausschluß von Sauerstoff nicht polymerisiert, war es von Interesse nachzuprüfen, ob der Methacrylsäureester sich mehr dem Styrol oder dem Vinylacetat in dieser Hinsicht anschließt. Es wurden zu diesem Zweck einige Polymerisationsversuche unter reinstem Stickstoff ausgeführt.

Den Stickstoff entnahmen wir einer Bombe „Griesogen“ aus Griesheim. Er wurde vor Eintreten in die Apparatur über aktives Kupfer nach MEYER und RONGE⁵⁾ geleitet. Die Fluoreszenzprobe mit Trypaflavin nach KAUTZKY und HIRSCH⁶⁾ ergab, daß keine Spuren von O₂ dem so behandelten Stickstoff mehr beigemischt waren. Unter einem schwachen Strom von so gereinigtem Stickstoff wurde das Monomere (das nach dem im Abschnitt II beschriebenen Verfahren hergestellt war) in die Einschmelzröhren direkt hineindestilliert. Die Röhren waren nach Verfahren 4 gereinigt und unmittelbar vor der Destillation von anhaftendem Sauerstoff befreit, indem mehrmals

¹⁾ H. STAUDINGER und W. FROST, Ber. dtsch. chem. Ges. **68** (1935) 2351.
G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Z. physik. Chem. (B) **34** (1936) 187. ²⁾ G. V. SCHULZ, Z. physik. Chem. (B) **50** (1941) 116. ³⁾ H. STAUDINGER und SCHWALBACH, Liebigs Ann. Chem. **428** (1931) 8. ⁴⁾ CUTHBERTSON, GEE und RIDEAL, loc. cit.
⁵⁾ F. R. MEYER und G. RONGE, Angew. Chem. **52** (1939) 637.
⁶⁾ H. KAUTZKY und A. HIRSCH, Z. anorg. allg. Chem. **222** (1935) 126.

evakuiert und Stickstoff eingeleitet wurde, wobei auf schwache Rotglut erhitzt wurde.

Tabelle 8. Polymerisation unter Stickstoff.

Temp. in °C	Dauer in Std.	Umsatz %	$Z_{\eta} \cdot 10^3$	P	$v_{Br} \cdot 10^6$
70	120	0.958	135	22 700	0.209
70	120	0.982	136	23 100	0.215
100	22	3.16	96.1	16 150	3.76
100	22	3.07	95.3	16 000	3.66
100	24	4.22	86.8	14 100	4.6
100	24	4.08	88.3	14 800	4.5

In Tabelle 8 sind die Ergebnisse einiger Versuche zusammengestellt. Man erkennt z. B. aus einem Vergleich mit Tabelle 6, daß die Bruttogeschwindigkeit bei 100° etwa 70mal langsamer ist als unter Luft. Daraus ergibt sich zunächst, daß bei der Auswertung der Versuche mit Luft, Sauerstoff oder Peroxyden eine eventuell gleichzeitig auftretende thermische Polymerisation vollständig vernachlässigt werden kann.

Die Frage, ob es sich überhaupt bei dieser Reaktion um eine rein thermische Polymerisation handelt, oder ob etwa noch Spuren von Sauerstoff, die irgendwie in die Apparatur gelangt sind, die Polymerisation hervorgerufen haben, wird sich endgültig erst entscheiden lassen, wenn ein größeres Versuchsmaterial vorliegt. Die befriedigende Reproduzierbarkeit der Versuche und die erhebliche Sorgfalt, mit der Sauerstoff ferngehalten wurde, sprechen jedoch dafür, daß hier tatsächlich eine thermische Polymerisation vorliegt.

Interessant ist ein Vergleich mit den früher beim Styrol erhaltenen Werten¹⁾. In der Tabelle 9 sind die entsprechenden Zahlen einander gegenübergestellt. (Die eingeklammerten Zahlen sind extrapoliert.) Man sieht, daß die Bruttogeschwindigkeit beim Styrol in dem untersuchten Temperaturbereich um etwa eine Größenordnung

Tabelle 9. Vergleich von Styrol und Methacrylsäuremethylester.

Temp. in Graden	$v_{Br} \cdot 10^6$		Polymerisationsgrad	
	M.-Ester	Styrol	M.-Ester	Styrol
70	0.021	(0.58)	23 000	—
100	0.37	5.24	15 000	1900
130	(6.51)	47.2	—	(1400)

¹⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN. Z. physik. Chem. (B) **86** (1937) 184.

über der des Esters liegt. Rechnet man auf die Geschwindigkeit des Primäraktes um, so wird der Unterschied noch um etwa eine Größenordnung größer, da die Ketten des Methacrylsäureesters etwa zehnmal länger sind als die des Styrols, unter den gleichen Bedingungen.

Vielfach werden Polymerisationen, die unter Luft ausgeführt worden sind, als thermische bezeichnet¹⁾. Das ist beim Styrol einigermaßen korrekt, da dieses leicht thermisch anzuregen ist, so daß die Polymerisation unter Luft sich nicht wesentlich von der unter Stickstoff unterscheidet²⁾. Für den Methacrylsäureester ist jedoch diese Bezeichnung durchaus irreführend, da die Polymerisation hier zum weitaus überwiegenden Anteil durch den Sauerstoff verursacht wird.

Bei der Polymerisation des Styrols unter Luft sind früher gelegentlich schwach angedeutete Induktionsperioden beobachtet worden³⁾. Das kann man jetzt leicht dadurch erklären, daß sich der thermischen eine durch Sauerstoff angeregte Polymerisation überlagert, die aus denselben Gründen wie beim Methacrylsäureester eine (allerdings schwächere) Induktionsperiode zeigt. Stärkere beim Styrol gefundene Induktionsperioden⁴⁾ beruhen jedoch auf unsauberen Versuchsmethoden, z. B. ungenügender Reinigung des Ausgangsmaterials⁵⁾.

VII. Fortführung der Untersuchungen.

Auf Grund der in dieser Arbeit ermittelten genaueren experimentellen Bedingungen konnte die Kinetik der Polymerisation des Methacrylsäure-methylesters weitgehend aufgeklärt werden. Bei diesen Arbeiten hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die annähernd stationäre von der explosiven Periode abzutrennen. Die Aufklärung der Peroxydwirkung innerhalb der stationären Periode wird in der anschließend erscheinenden Arbeit in dieser Zeitschrift beschrieben. Die Analyse der explosiven Reaktionsperiode erscheint etwa gleichzeitig in der Zeitschrift für Elektrochemie.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Freiburger Wissenschaftlichen Gesellschaft und der Förderungsgemeinschaft der Forschungsabteilung für makromolekulare Chemie danken wir vielmals für die Unterstützung dieser Arbeit. Der Methacrylsäureester wurde uns von der I. G. Farbenindustrie (Werk Ludwigshafen) zur Verfügung gestellt; wofür wir auch an dieser Stelle verbindlichst danken.

¹⁾ Vgl. z. B. F. KRCZIL, Kurzes Handbuch der Polymerisationstechnik. Leipzig 1941. ²⁾ G. V. SCHULZ und E. HUSEMANN, Angew. Chem. 50 (1937) 767.

³⁾ J. W. BREITENBACH und H. RUDORFER, Mh. Chem. 70 (1937) 37. ⁴⁾ H. MARK und R. RAFF, Z. physik. Chem. (B) 31 (1936) 275. ⁵⁾ Vgl. Abschnitt II.

Über die zu Stickoxydul führende katalytische Oxydation von Ammoniak an oxydischen Kontakten.

Von

W. Krauß und Adalbert Nenhaus.

(Mit 13 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 10. 7. 41.)

An verschiedenen oxydischen Kontakten wird die Ammoniakoxydation untersucht. Es entstehen hierbei N_2 , N_2O und NO . Nach den Versuchen verteilt sich das primär entstehende Hydroxylamin neben einem möglichen Eigenzerfall, auf Reaktionen mit Sauerstoffatomen und -molekülen. Hierbei führen die Reaktionen mit Sauerstoffatomen, je nach deren Konzentration, über HNO zu N_2O und N_2 , die mit Sauerstoffmolekülen zu HNO_2 und N_2 . Aus dem gebildeten HNO_2 wird schließlich NO . Die Reaktion mit Sauerstoffmolekülen erfolgt im allgemeinen wegen der größeren Aktivierungswärme erst bei höherer Temperatur. Die Ausbeuten an NO und N_2 sind in diesem Falle bestimmt durch das Verhältnis von $NH_3:O_2$ im Ausgangsgas. Wesentlich erscheint für eine NO -Bildung, daß die Konzentration der verfügbaren Sauerstoffatome bei höherer Temperatur klein ist, um die unerwünschten Reaktionen über HNO zu unterbinden, dagegen die Sauerstoffkonzentration des Gases groß, um allein die Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ hervortreten zu lassen.

Das Reaktionsschema ist das gleiche wie bei den Versuchen an Platin.

Daß die katalytische Ammoniakoxydation unter Umständen zu N_2O als Hauptprodukt führen kann, hat A. v. NAGEL¹⁾ durch Versuche an manganhaltigen Kontakten gezeigt. Er hat später mitgeteilt²⁾, daß auch andere oxydische Kontakte im gleichen Sinne wirken, wenn auch nicht ganz so günstig. Doch sind nähere Mitteilungen nur über die erstgenannten gemacht worden.

Bei diesen Versuchen entstand bei niedrigsten Temperaturen bevorzugt N_2 , dann folgte mit steigender Temperatur neben N_2 mehr und mehr N_2O , dann ging die N_2O -Ausbeute herunter, die an N_2 wieder herauf, und schließlich setzte in steigendem Maße die von NO ein. Die N_2 -Bildung bei tiefer Temperatur beschränkt sich nun nicht allein auf die oxydischen Kontakte. Sie wurde auch an Platin von B. NEUMANN und H. ROSE³⁾ und L. ANDRUSSOW⁴⁾ beobachtet. Es

¹⁾ A. v. NAGEL, Z. Elektrochem. **36** (1930) 754. ²⁾ A. v. NAGEL, Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 75. ³⁾ B. NEUMANN und H. ROSE, Z. angew. Chem. **33** (1920) 45. ⁴⁾ L. ANDRUSSOW, Z. angew. Chem. **39** (1926) 166.

erschien als eine lohnende Aufgabe, die diesem Wechsel der Reaktionsprodukte zugrunde liegenden Teilreaktionen aufzuklären, von denen für N_2O und NO bereits in den Arbeiten von M. BODENSTEIN¹⁾, M. BODENSTEIN und G. BÜTTNER²⁾, W. KRAUSS³⁾ und W. KRAUSS und H. SCHULEIT⁴⁾ plausible Vorstellungen entwickelt worden waren, während die Bildung von N_2 bei tiefen Temperaturen, wo an gleichzeitige NO -Bildung noch gar nicht zu denken ist, noch nicht eingehend erörtert ist. Über Möglichkeiten der Deutung haben L. ANDRUSSOW⁵⁾ und W. KRAUSS³⁾ kurz berichtet.

Um die Aufgabe zu lösen, wollten wir uns zunächst der Methode von BODENSTEIN und BÜTTNER bedienen, bei der bei sehr kleinen Drucken die intermediären Produkte an der Gefäßwand mit flüssiger Luft ausgefroren und nach Beendigung des Versuches chemisch charakterisiert wurden. Dazu wurde MnO_2 elektrolytisch auf einem Platinblechstreifen niedergeschlagen, den wir dann versuchten, an Stelle des Platinstreifens jener Methode zu verwenden. Es stellte sich aber heraus, daß der so hergestellte Kontakt nicht haltbar war. Wir haben daher die Methode sehr bald aufgegeben und haben über gekörnte Kontakte bei Atmosphärendruck ein Gemenge von NH_3 und Luft geschickt und die bei verschiedenen Temperaturen gebildeten Produkte mit den üblichen analytischen Methoden bestimmt.

Nach dieser einfachen Methode haben wir neben dem von v. NAGEL bearbeiteten Manganoxiden eine größere Anzahl weiterer oxydischer Kontakte untersucht, deren recht unterschiedliches Verhalten sich sehr lehrreich erwiesen hat für die Beantwortung der Frage, wie der Wechsel der verschiedenen Reaktionsprodukte zu deuten ist.

Wir geben im folgenden zunächst eine kurze Beschreibung der Einzelheiten der Versuchsanordnung, dann eine Zusammenfassung der Beobachtungen und schließlich eine Besprechung der Hinweise, die diese zur Beantwortung der untersuchten Frage bieten.

Ausführung der Versuche.

Die Methode der bei Atmosphärendruck ausgeführten Versuche war kurz die folgende: Die Gase, Ammoniak und Luft und, soweit

1) M. BODENSTEIN, *Helv. chim. Acta* 18 (1935) 758. *Trans. Amer. electrochem. Soc.* 71, 6 (1937) 353.

2) M. BODENSTEIN und G. BÜTTNER, *Trab. IX Congr. Quím. pura appl.* 3 (1937) 475.

3) W. KRAUSS, *Z. physik. Chem. (B)* 39 (1938) 83.

4) W. KRAUSS und H. SCHULEIT, *Z. physik. Chem. (B)* 45 (1939) 1.

5) L. ANDRUSSOW, *Z. anorg. allg. Chem.* 166 (1927) 60.

notwendig, Sauerstoff, strömten über geeichte Strömungsmesser in ein Mischgefäß. Von hier gelangten sie über den, in einem beheizten Glasrohr befindlichen Oxydkontakt. Die Reaktionsprodukte N_2O , NO ¹⁾ bzw. NO_2 und noch vorhandenes NH_3 wurden in einer hinter dem Kontakt befindlichen Falle ausgefroren. Stickstoff, etwa entstandener Wasserstoff und restlicher Sauerstoff gingen ins Freie. Die ausgefrorenen Stoffe wurden, nach Oxydation des NO durch zugesetzten Sauerstoff, durch Destillation getrennt und der Analyse unterworfen.

Der Kontakt bestand aus Preßlingen von 2 bis 3 mm Länge und etwa 1 mm Durchmesser, die zu einer Höhe von 2 cm aufgeschichtet waren. Die Temperatur wurde in der Mitte der Kontaktmasse mit einem Thermoelement bestimmt. Auf eine eingehende Beschreibung der Apparatur kann hier verzichtet werden. Sie ist in der Dissertation von A. NEUHAUS²⁾ wiedergegeben. Es sei hier nur noch kurz über die analytischen Methoden berichtet.

Analytische Methoden.

Bestimmt wurden nur die mit flüssiger Luft ausfrierbaren Reaktionsprodukte, einschließlich des noch vorhandenen NH_3 . Die nicht kondensierbaren Anteile konnten aus Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Sie wurden nicht ermittelt, da durch die Verwendung von Luft ein sehr großer Ballast von Stickstoff vorhanden war, neben dem die in der Reaktion entstandenen permanenten Gase nur schwer zu bestimmen gewesen wären. Für unsere Versuche waren sie außerdem nicht von besonderem Interesse.

Die Trennung der Stickoxyde NO und NO_2 von N_2O und NH_3 wurde folgendermaßen durchgeführt: In die noch mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierfalle wurde nach kurzem Abpumpen der permanenten Gase Sauerstoff von 200 mm Druck gegeben. Die ausgefrorenen Stoffe wurden dann aufgetaut, wobei sich die Oxydation des NO vollzieht. Nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden konnte dann alles wieder mit flüssiger Luft ausgefroren und der restliche Sauerstoff schnell abgepumpt werden. Dann wurde die Falle in feste Kohlensäure gestellt und N_2O und noch vorhandenes NH_3 in eine zweite in flüssiger Luft befindliche Falle destilliert, deren Volumen bekannt war. Nach Überführung der letzteren auf Zimmertemperatur konnte hier aus dem Druck ihre Gesamtmenge bestimmt werden.

In die noch mit fester Kohlensäure gekühlte erste Falle wurde eine bestimmte Menge $\frac{1}{10}$ norm. Lauge gegeben und die Wände schnell gespült. Nach langsamem Auftauen, wobei das Gefäß verschlossen gehalten und öfter umgeschüttelt wurde, wurde die Lauge zurücktitriert; ihr Verbrauch lieferte die Menge des NO .

1) Der Dampfdruck des NO bei der Temperatur der flüssigen Luft ist 0.5 mm Hg. Bei den angewandten Verhältnissen wird daher ein Umsatz zu NO von weniger als 1% des angewandten Ammoniaks nicht erfaßt. Wegen der Schwierigkeit, aus dem verdünnten Gas, diesen Anteil noch zu absorbieren, wurde der Verlust in Kauf genommen. 2) A. NEUHAUS, Berliner Diss. D 11 1940.

Das in der zweiten Falle befindliche N_2O bzw. NH_3 wurde teilweise in ein etwa 2 cm³ fassendes Röhrchen übergefroren, von dort wurde das Gas in eine 100 cm³-Bürette verdampft und gesaugt und schließlich einer Gasanalyse unterworfen.

Die Trennung des N_2O von Ammoniak und dessen Bestimmung erfolgte durch Absorption des Ammoniaks in Phosphorsäure. Die übliche Methode der Bestimmung von Ammoniak mit Schwefelsäure versagte, da diese, wie OESTERHELD¹⁾ zeigte, im Gegensatz zu Phosphorsäure merkliche Mengen von N_2O absorbiert. Ein Versuch über die Löslichkeit von N_2O in Phosphorsäure ergab, daß von 27 cm³ angewandtem N_2O nach 25 Minuten nichts absorbiert war, während Ammoniak praktisch augenblicklich mit Phosphorsäure reagierte.

Stickoxydul wurde -- nach Entfernung des Ammoniaks -- durch Absorption in absolutem Alkohol bzw. zur Kontrolle durch Zersetzung am glühenden Platindraht bestimmt. Der letzten Methode liegt die Gleichung $2N_2O = 2N_2 + O_2$ zugrunde. Aus der Druckzunahme kann das vorhandene N_2O ermittelt werden. Die Temperatur des Platindrahtes war ungefähr 1200° C, die Glühdauer 10 Minuten. Eine Vergleichsbestimmung mit reinem N_2O von je 100 mm Druck nach den beiden Methoden ergab, bezogen auf 100 angewandtes N_2O , folgende auf ganze Zahlen abgerundete Werte:

Durch Absorption:	100,
Durch Zersetzung:	98.

Das Manko der zweiten Bestimmung dürfte zum größten Teil durch die starke Abnahme der Zersetzungsgeschwindigkeit gegen Ende bedingt sein. Der Endpunkt wurde nicht abgewartet, da diese Methode lediglich die Absorptionswerte kontrollieren sollte.

Die Trennung der Oxyde voneinander durch Destillation wurde in Blindversuchen untersucht. Zur Anwendung gelangte ein Gemisch von $NO:N_2O = 1:1$. Von 100 angewandtem N_2O bzw. NO wurden die in der folgenden Tabelle ausgegebenen abgerundeten Mengen nach der Trennung wiedergefunden.

Tabelle 1.

	NO	N_2O
1.	100	100
2.	96	100
3.	99	99
Mittel:	98	99

Versuchsergebnisse.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen entsprach die Zusammensetzung des Gasgemisches NH_3 -Luft einem Verhältnis $NH_3:O_2 = 1:1$. Da vergleichbare Bedingungen bei allen Katalysatoren vorliegen sollten, wurde dieses Verhältnis nicht variiert. Lediglich bei einigen Versuchen mit Nickeloxydkontakten ist aus besonderen

¹⁾ G. OESTERHELD, Z. anorg. allg. Chem. 86 (1914) 105.

Gründen durch Zusatz von O_2 zum NH_3 -Luft-Gemisch unter Beibehaltung der Gesamtströmungsgeschwindigkeit das Mischungsverhältnis $NH_3:O_2$ von 1:1 bis 1:3 variiert worden. Die Strömungsgeschwindigkeit war $\sim 700 \cdot 10^{-6}$ Mole NH_3 je Minute. Zur Vertreibung der Luft strömte das Gasgemisch vor Beginn des eigentlichen Versuches einige Zeit über den erhitzten Kontakt.

Von einer tabellenmäßigen Darstellung wird abgesehen, da die Kurven mit hinreichender Genauigkeit die Ergebnisse wiedergeben und anschaulicher sind als das reine Zahlenmaterial. Dieses ist in der Dissertation von A. NEUHAUS veröffentlicht. Die Abszissen der Kurven sind die Temperaturen in Graden Celsius, die Ordinaten die Ausbeuten an den gefundenen Stoffen N_2O , NO , während bei NH_3 nicht die gefundene Menge, sondern die zerfallene, bezogen auf 100 angewandtes NH_3 , angegeben ist.

Manganoxyd-Kontakte.

Zunächst wurde das schon von A. v. NAGEL¹⁾ als geeigneter Kontakt zur Stickoxydul-Bildung erkannte MnO_2 noch einmal untersucht.

Als Katalysatormaterial wurden verwandt:

1. Pyrolusit gekörnt (etwa 80%, Kahlbaum),
2. Pyrolusit gepulvert und zu Pillen gepreßt,
3. das Abbauprodukt des MnO_2 , das Mn_2O_3 .

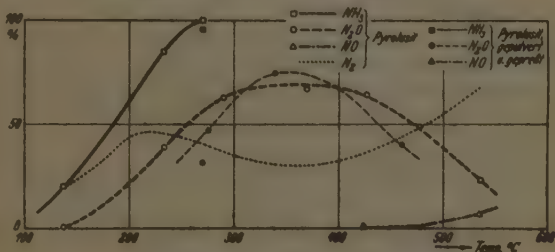


Abb. 1. Pyrolusit, Temperaturverlauf der Oxydation.

Abb. 1 gibt für Pyrolusit (gekörnt und gepulvert) die erhaltenen Werte für N_2O , NO sowie den Ammoniakumsatz an. Die Versuche zeigen, daß die Herstellungsart der Katalysatoren keinen allzu großen

¹⁾ A. v. NAGEL, Z. Elektrochem. **26** (1930) 754.

Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit hat. In Übereinstimmung mit A. v. NAGEL tritt zunächst N_2 auf, ihm folgt N_2O und schließlich NO . Im Temperaturgebiet des Abfalls der N_2O -Kurve tritt noch einmal in verstärktem Maße Stickstoff auf.

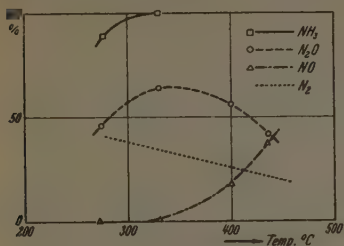


Abb. 2. Mn_2O_3 . Temperaturverlauf der Oxydation.

Konzentration von O-Atomen am Mn_2O_3 sehr schnell einstellt. NO tritt schon früher auf als bei Pyrolusit, dagegen fällt die N_2 -Ausbeute mit steigender Temperatur.

Bariumoxyd.

Es ist bekannt, daß das reversible Gleichgewicht $BaO_2 \rightleftharpoons BaO + \frac{1}{2}O_2$ besteht. Es war zu vermuten, daß auch hier N_2O gebildet wurde. Die Versuche der Abb. 3 bestätigen das.

Im Gegensatz zu MnO_2 ist die Stickstoffbildung bei tiefer Temperatur sehr gering. Es entsteht praktisch nur N_2O . Das Gebiet der NO -Bildung wurde nicht erreicht, da die Temperatur wegen Sinterns des Kontaktes nicht über $440^\circ C$ gesteigert werden konnte.

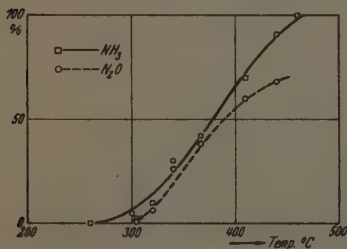


Abb. 3. Bariumsuperoxyd. Temperaturverlauf der Oxydation.

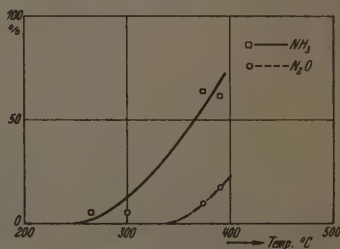


Abb. 4. Bariumoxyd. Temperaturverlauf der Oxydation.

Jedoch zeigte auch der gesinterte Kontakt bis 550°C keine NO -Bildung.

Schließlich wurden noch Versuche an einem BaO -Kontakt gemacht. Auch hier ergab sich eine — wenn auch geringe — N_2O -Ausbeute. Diese N_2O -Bildung ist verständlich, da sich mit dem Luftsauerstoff des Gasgemisches eine stationäre Sauerstoff-Atom-Konzentration bilden wird. Im wesentlichen tritt hier eine Stickstoffbildung ein. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche.

Wismutoxyd-Kontakte.

Versuche am Bi_2O_3 -Kontakt (Abb. 5) ergeben keine Bildung von N_2O . Von etwa 500°C an tritt NO auf. Während Ammoniak schon von 250°C an in steigendem Maße verbraucht wird. Zwischen 300° und 500° führt die Reaktion lediglich zu N_2 .

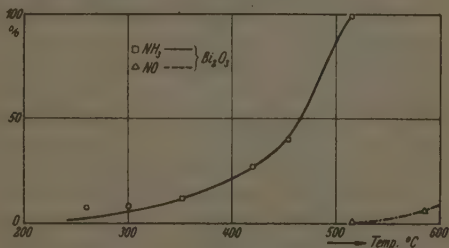


Abb. 5. Wismutoxyd. Temperaturverlauf der Oxydation.

Eisenoxyd- und Eisenoxyd-Wismutoxyd (I.G.)-Kontakte.

Wir haben noch den weiteren Bestandteil des I.G.-Kontaktes, das Fe_2O_3 , untersucht. Wie Abb. 6 zeigt, bildet sich bei Temperaturen

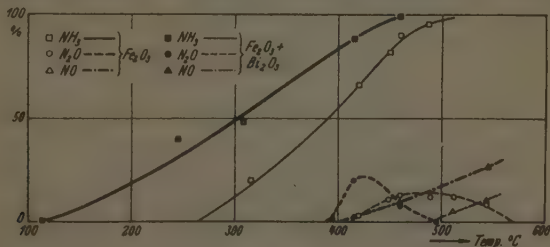


Abb. 6. Eisenoxyd-Wismutoxyd-Kontakt. Temperaturverlauf der Oxydation.

über 400°C eine geringe Menge N_2O ; in der Hauptsache wird wieder Stickstoff gebildet, oberhalb 500°C trat NO auf.

Auch der Eisenoxyd-Wismutoxyd-Kontakt bildet, wie schon BODENSTEIN¹⁾ zeigte, N_2O in mäßiger Ausbeute, die auf das im Kontakt enthaltene Eisenoxyd zurückzuführen sein dürfte. Im wesentlichen tritt unter den gewählten Bedingungen bei tiefer Temperatur Stickstoff auf. Oberhalb 400° erhält man in steigender Menge Stickoxyd (Abb. 6).

Nickeloxyd.

Da mit aller Wahrscheinlichkeit die Bildung von N_2O an eine gewisse Konzentration von leicht beweglichen — an den Gitterpunkten nicht mehr festgehaltenen — Sauerstoffatomen (aktiver Sauerstoff) geknüpft ist, lag es nahe, zur Prüfung solche Oxyde als Kontakt zu verwenden, die Sauerstoff in atomarer Form²⁾ in ihr Gitter einlagern, ohne die Gitterstruktur zu ändern. Das sind Oxyde, bei denen der überschüssige Sauerstoff an sogenannten Fehlordnungstellen eingebaut ist, wie bei MnO , CoO , NiO , bei denen LE BLANC und Mitarbeiter³⁾ nachweisen konnten, daß sie mit Sauerstoff Verbindungen der Form $\text{MeO} \cdot x\text{O}$ bilden, d. h. es sind Sauerstoffatome über das stöchiometrische Verhältnis hinaus innerhalb des Gitters des Metalloxydes vorhanden. Es müßte dann ein direkt proportionaler Zusammenhang zwischen der O -Atom-Konzentration, die sich bei gegebenem Gasgemisch und gegebener Temperatur einstellt, und der N_2O -Ausbeute bestehen.

Beim Nickeloxyd existiert nun nach LE BLANC und H. SACHSE⁴⁾ nur das Oxyd NiO , das bis etwa 1.05 O -Atome einlagern kann, so daß alle höheren Oxyde Substanzen der Form $\text{NiO} \cdot x\text{O}$ darstellen. Es handelt sich dabei um eine Fehlordnung, wie sie von C. WAGNER⁵⁾ u. a. beschrieben ist. Hier muß es also möglich sein, den Zusammenhang zwischen der O -Atom-Konzentration und der N_2O -Ausbeute zu

¹⁾ M. BODENSTEIN, Z. Elektrochem. **36** (1930) 756 (Diskussionsbemerkung).

²⁾ Es soll hier nicht untersucht werden, in welcher Form der Sauerstoff endgültig eingebaut ist, ob als Ion oder nicht. Vgl. hierzu C. WAGNER, Z. Elektrochem. **44** (1938) 173. ³⁾ M. LE BLANC und H. SACHSE, Z. Elektrochem. **32** (1926) 58.

M. LE BLANC und G. WEHNER, Z. physik. Chem. (A) **168** (1934) 59. M. LE BLANC und E. MÖBIUS, Z. physik. Chem. (A) **142** (1929) 151. ⁴⁾ M. LE BLANC und H. SACHSE, a. a. O.

⁵⁾ C. WAGNER, vgl. z. B. Physik. Z. **36** (1935) 721. Z. physik. Chem. (B) **22** (1933) 181. Vgl. hierzu besonders auch C. WAGNER und K. HAUFFE, Z. Elektrochem. **44** (1938) 173.

finden, da der gesamte maßgebende Sauerstoff in aktiver Form vorliegt und außerdem analytisch bestimmbar ist.

Voraussetzung für eine quantitative Betrachtung ist die Berechtigung der Annahme, daß sich für den aktiven Sauerstoff das Gleichgewicht zwischen Oberfläche und Innerem des Katalysators schnell einstellt. Für unsere zunächst nur qualitative Untersuchung ist die Erfüllung dieser Bedingung nicht unbedingt erforderlich.

Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in den Metalloxyden wurde die von M. LE BLANC und H. SACHSE¹⁾ ausgearbeitete Methode angewandt, die auf der Tatsache beruht, daß der aktive Sauerstoff aus salzsaurer *KJ*-Lösung Jod ausscheidet, welches titriert werden kann.

Diese Methode war kurz folgende: eine bestimmte Menge des Oxydes wurde in einer Art Waschflasche, deren Zu- und Ableitungsrohr mit einem Hahn versehen war, mit etwa 30 cm³ $\frac{1}{10}$ norm. Kaliumjodidlösung und 150 cm³ verdünnter Salzsäure versetzt. Darauf wurde zur Entfernung des Luftsauerstoffes etwa 30 Minuten reiner Stickstoff durchgeleitet und die Hähne geschlossen. Nach 48 Stunden konnte das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert werden. Da Nitrat oder Nitrit ebenfalls mit *KJ* reagieren, wurde jeweils geprüft, ob diese Substanzen im Kontakt vorhanden waren. Sie wurden in keinem Falle gefunden.

Die Darstellung des Oxydes erfolgte in der von M. LE BLANC und H. SACHSE angegebenen Weise durch Erhitzen von Nickelcarbonat bei 500° C. Das Produkt wurde unter Stickstoff aufbewahrt. Beim Verpressen färbte es sich durch Hinzukommen von Luft dunkelgrau. Es enthielt dann also schon eine geringe Menge aktiven Sauerstoff.

Zur Durchführung der Versuche wurden dem Ammoniak-Luft-Gemisch variable Mengen Sauerstoff zugesetzt und darauf geachtet, daß die Gesamtströmungsgeschwindigkeit erhalten blieb. Es war zu erwarten, daß sich für jeden Sauerstoffdruck nach einer gewissen Zeit eine stationäre Konzentration an aktivem Sauerstoff einstellt²⁾. Die angenäherte und für unsere Betrachtung hinreichende Reversibilität dieser Einstellung zeigt Tabelle 2, bei der die Versuche in der angegebenen Reihenfolge gemacht wurden. Der erste und letzte Versuch mit dem Verhältnis $NH_3:O_2 = 1:1$ stimmen sehr nahe überein.

Die Versuche wurden so ausgeführt, daß das jeweilige Gasgemisch 40 Minuten über den Kontakt strömte, ehe der eigentliche

¹⁾ M. LE BLANC und H. SACHSE, Z. Elektrochem. **32** (1926) 58. H. SACHSE. Diss. Leipzig 1925. ²⁾ Ein wirklicher Gleichgewichtszustand wird bei diesen tiefen Temperaturen sich nicht einstellen. Hierzu sind wesentlich höhere Temperaturen notwendig, wie C. WAGNER zeigte.

Versuch begann. Nach dieser Zeit war, wie Vorversuche zeigten, ein stationärer Zustand erreicht. Nach den Versuchen wurde jedesmal unter Stickstoff eine Kontaktprobe zur Analyse entnommen.

Tabelle 2 gibt die erhaltenen Werte bei diesen Versuchen. Die Spalten der Tabelle haben folgende Bedeutung: Zusammensetzung des Gasgemisches, Versuchsdauer in Minuten, angewandtes Ammoniak in Mikromolen, gebildetes Stickoxydul in Mikromolen, Ausbeute an N_2O , bezogen auf 100 angewandtes NH_3 und die analytisch ermittelte Konzentration des aktiven Sauerstoffes in O-Atomen je 1 NiO .

Tabelle 2. Temperatur: 300° C.

$NH_3:O_2$	Zeit Min.	NH_3, D	N_2O_g	% N_2O	Akt. Sauerstoff O-Atome/1 NiO
1:1·0	5·0	3500	322	18	0·21
1:2·1	5·0	3350	1030	60	0·63
1:2·6	6·0	4010	1470	73	0·76
1:2·9	5·0	3450	1370	68	0·85
1:1·0	5·0	3400	431	25	0·29

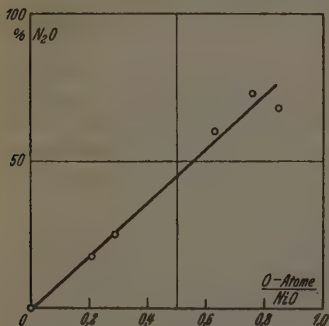


Abb. 7. Nickeloxyd. Abhängigkeit der N_2O -Ausbeute von der Konzentration des aktiven Sauerstoffes.

Die Ergebnisse sind in Abb. 7 wiedergegeben¹⁾. Die Abszisse ist die Konzentration der Sauerstoffatome je 1 Molekül NiO , die Ordinate die Ausbeute an N_2O . Diese ist proportional dem Sauerstoffatomgehalt des Nickeloxides, die N_2 -Bildung hingegen umgekehrt proportional. NO wird selbst bei großem Sauerstoffüberschuß der Gase ($NH_3:O=1:2·9$) nicht gefunden.

Wir haben weiterhin den Temperaturverlauf der Oxydation an NiO mit einem Gasgemisch $NH_3:O_2=1:1$ untersucht. Abb. 8 zeigt die Ergebnisse. Auch hier erhält man zunächst N_2 , dann ab 150° N_2O und schließlich oberhalb 400° NO . Das handelsübliche Ni_2O_3 (Kahlbaum) zeigt praktisch das gleiche Verhalten. Die Ergebnisse sind mit in Abb. 8 eingetragen.

¹⁾ Diese Versuche sollen nach dem Kriege fortgesetzt werden.

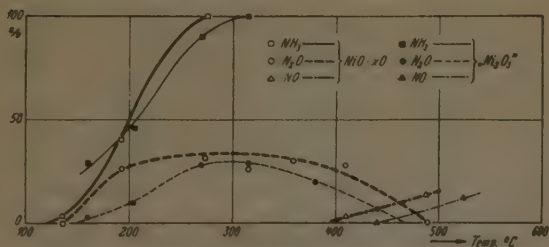
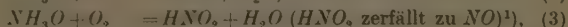


Abb. 8. Nickeloxyd. Temperaturverlauf der Oxydation.

Erörterung der Versuche.

Bevor wir in eine Erörterung der mitgeteilten Ergebnisse eintreten, sei das bisher aufgestellte Reaktionsschema noch einmal zusammengestellt:



Wir können nunmehr feststellen, wie weit unsere Versuchsergebnisse von diesem Schema wiedergegeben werden.

Das mit den Sauerstoffatomen gebildete NH_3O verteilt sich auf die Reaktionen mit O_2 -Molekülen und O -Atomen, von denen erstere NO und N_2 entsprechend (3) und (4b), letztere N_2O und N_2 gemäß (5) und (4a) ergeben.

HNO wird nach (2) sich dann in größerer Menge bilden, wenn der Kontakt reichlich O -Atome enthält, wie etwa MnO_2 , $\text{NiO} \cdot x\text{O}$, oder auch wenn Reaktion (1) ($\text{NH}_3 + \text{O}$) langsam geht, da dann wenig O -Atome bei (1) verbraucht werden und für weitere Reaktionen zur Verfügung stehen. Der letzte Fall dürfte am BaO_2 vorliegen. Ein Kontakt, bei dem sowohl wenig Sauerstoffatome verfügbar sind als

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur. Nach neueren Betrachtungen von M. BODENSTEIN (Z. Elektrochem. 47 (1941) 501) entsteht das NO erst über HNO_4 (Peroxysalpetersäure). Diese Änderung des Mechanismus hat jedoch keinen Einfluß auf die folgenden Betrachtungen, da der Weg zum NO stets zunächst über HNO_2 führt.

auch Reaktion (1) schnell geht, ist, wie wir noch sehen werden, der Bi_2O_3 -Kontakt, bei dem kein N_2O gebildet wird. Im einzelnen kommen wir hierauf noch zurück.

Das HNO kann nun reagieren nach (4a) $NH_3O + HNO = N_2 + 2H_2O$ oder (5) $HNO + HNO = N_2O + H_2O$. Reaktion (4a) wird immer dann auftreten, wenn NH_3O sich schnell bildet oder der Kontakt an sich nicht genügend verfügbare Sauerstoffatome hat, so daß HNO nur langsam entsteht. Dies wird bevorzugt bei tiefen Temperaturen der Fall sein. So ist bei den untersuchten Kontakten, mit Ausnahme von BaO_2 , auch stets erhöhte Stickstoffbildung vorhanden. Dies zeigen sehr deutlich die Versuche an NiO (Tabelle 2) bei verschiedenem Sauerstoffgehalt der Gase. Bei einem Gasgemisch $NH_3:O_2 = 1:1$ ist die verfügbare O -Atomkonzentration gering. Es läuft zwar Reaktion (1) $NH_3 + O$ schnell ab, da bei $300^\circ C$ alles Ammoniak schon verschwunden ist, die HNO -Bildung ist aber wegen Mangel an verfügbaren O -Atomen langsam, so daß überwiegend Reaktion (4b) stattfindet.

An BaO_2 ist im Gegensatz hierzu die Reaktion (1) langsam. Selbst dann, wenn 50% N_2O gebildet werden, ist noch immer im Gegensatz zu allen anderen Kontakten eine beträchtliche Menge des Ammoniaks unverbraucht vorhanden. Da die N_2O -Bildung aber, wie wir noch sehen werden, ein Maß für die HNO -Konzentration ist, muß an BaO_2 die HNO -Bildung schon beträchtlich sein, während der Verbrauch des Ammoniaks noch gering ist. Reaktion (1) läuft also langsam ab, und es stehen genügend O -Atome zur HNO -Bildung zur Verfügung. Bei tiefen Temperaturen tritt daher an BaO_2 kein Stickstoff auf.

Eine weitere Möglichkeit für diese N_2 -Bildung wäre der Ammoniakzerfall. Diese ist von ANDRUSSOW¹⁾ für Platin schon abgelehnt worden, da hier der Zerfall erst bei $\sim 575^\circ$ einsetzte, während bei der Oxydation das Ammoniak schon bei $\sim 300^\circ C$ fast vollkommen verbraucht war. Für unsere oxydischen Kontakte kann aus dem Ammoniakumsatz ganz roh eine Aktivierungswärme²⁾ abgeschätzt werden. Diese ist bei $MnO_2 \sim 6$ kcal, bei $NiO \sim 4.8$ kcal, bei den I.G.-Kontakt ($Fe-Bi$) ~ 9 kcal. Der reine Ammoniakzerfall hingegen müßte eine wesentlich höhere Aktivierungswärme haben. Nach einer freundlichen Privatmitteilung von Herrn Prof. BODENSTEIN hat vor

¹⁾ L. ANDRUSSOW, Z. angew. Chem. 39 (1926) 166. ²⁾ Die Aktivierungswärme enthält noch die Veränderlichkeit der Konzentration in der Adsorptionsschicht, namentlich der verfügbaren Sauerstoffatome. Für den vorliegenden Zweck reicht die Abschätzung jedoch hin.

längerer Zeit Herr Dr. SCHAAFF auf seine Veranlassung den Ammoniakzerfall am I.G.-Kontakt bestimmt. Dieser beginnt erst oberhalb 500° , während der oxydative Verbrauch schon bei 300° C stattfindet. Die Aktivierungswärme für den Zerfall errechnet sich zu ~ 24 kcal.

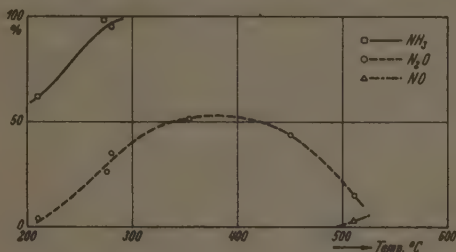


Abb. 9. NH_3 - N_2 -Gemisch an Pyrolusit.

Die von L. ANDRUSSOW¹⁾ gegebene Deutung der Stickstoffbildung bei tiefer Temperatur nach: $\text{HNO} + \text{NH}_3 = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ setzt voraus, daß die Reaktion von HNO mit Sauerstoff viel langsamer geht als mit Ammoniak. Die Berechtigung zu dieser Annahme ist nicht einzusehen, so daß anzunehmen ist, daß diese Reaktion nicht für die Stickstoffbildung bei tiefer Temperatur herangezogen werden kann.

Es bleibt also für die Stickstoffbildung bei tiefer Temperatur nur die Reaktion (4a) $\text{NH}_3\text{O} + \text{HNO} = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ übrig.

Wird die Zahl der verfügbaren O-Atome weiter gesteigert, sei es, daß die Temperatur des Kontaktes, sei es, daß der Sauerstoffgehalt des Gasgemisches erhöht wird (NiO), so wird Reaktion (2) ($\text{NH}_3\text{O} + \text{O} = \text{HNO} + \text{H}_2\text{O}$) mehr und mehr hervortreten, selbst wenn Reaktion (1) ($\text{NH}_3 + \text{O} = \text{NH}_3\text{O}$) jetzt schnell abläuft. Dies bedeutet aber, daß Reaktion (5) $\text{HNO} + \text{HNO} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ gegenüber (4a) ($\text{NH}_3\text{O} + \text{HNO} = \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$) bevorzugt wird. Wir erhalten mit steigender Ausbeute jetzt N_2O .

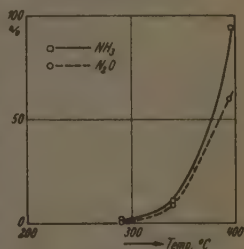


Abb. 10. NH_3 - N_2 -Gemisch an Bariumsuperoxyd.

¹⁾ L. ANDRUSSOW, Z. anorg. allg. Chem. 166 (1927) 60.

Die untersuchten Kontakte mit Ausnahme von Bi_2O_3 zeigen dieses Verhalten in mehr oder weniger ausgeprägtem Maße. MnO_2 und BaO_2 haben in sich selbst so viel O -Atome zur Verfügung, daß auch Ammoniak ohne Zusatz von Sauerstoff N_2O ergibt. Wir haben hierzu ein Gemisch von Ammoniak mit Stickstoff ($NH_3:N_2=1:1$) über diese Kontakte geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit war die gleiche wie bei Ammoniak-Luft-Gemischen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 9 und 10 (S. 335) wiedergegeben. Es entstehen hier die Produkte in der gleichen Reihenfolge und ähnlicher Ausbeute wie bei sauerstoffhaltigem Gas.

Besser zeigen aber die Versuche an Nickeloxyd diese Verhältnisse. Mit steigendem Gehalt des Oxydes an verfügbaren Sauerstoffatomen geht die N_2 -Bildung zurück und die Ausbeute an N_2O steigt, und zwar proportional dem Gehalt des Oxydes an aktivem Sauerstoff. Die Bildung von N_2O ist demnach stets an eine hinreichende Zahl verfügbarer Sauerstoffatome geknüpft, aber nicht ohne weiteres an eine besonders tiefe Temperatur, bei der der Verbrauch des Ammoniaks stattfindet, wie A. v. NAGEL¹⁾ angibt. So beginnt z. B. der Ammoniakverbrauch an MnO_2 bei 100° , bei BaO_2 dagegen erst bei $300^\circ C$, beide führen aber in beträchtlicher Ausbeute zu N_2O , während Bi_2O_3 , bei dem der Ammoniakverbrauch auch bei etwa 300° einsetzt, überhaupt kein N_2O bildet. Die Temperaturbegrenzung nach oben mag in der Hauptsache durch die Tatsache gegeben sein, daß 1. N_2O bei hoher Temperatur zerfällt, oder daß 2. der Oxydkontakt sich bei höherer Temperatur in ein niederes Oxyd verwandelt und so weniger verfügbare Sauerstoffatome enthält, wodurch wieder die Reaktion (4a) ($NH_3O + HNO = N_2 + 2H_2O$) hervortritt. Später muß auch die Reaktion der O -Atome mit denen der Sauerstoffmoleküle konkurrieren.

Die unter 1. und 2. genannten Möglichkeiten führen zu einer erhöhten Stickstoffbildung, die man tatsächlich bei MnO_2 etwas über $400^\circ C$ beobachtet, wo die N_2O -Ausbeute ab-, die von Stickstoff dagegen zunimmt. Wir haben versucht, zu entscheiden, welche von beiden Annahmen die wahrscheinlichere ist.

Hinsichtlich der Möglichkeit 1. haben wir an MnO_2 , Mn_2O_3 sowie NiO Versuche angestellt. Es strömte mit gleicher Geschwindigkeit wie bei den Oxydationsversuchen ein Gemisch N_2O -Luft ($N_2O:O_2=1:1$)

¹⁾ A. v. NAGEL, Z. Elektrochem. **36** (1930) 754.

über den Kontakt. Die Ergebnisse sind in Abb. 11 und 12 wiedergegeben, in der die Ordinate das zersetzte N_2O in Prozent des angewandten darstellt. Der Zerfall setzt bei MnO_2 und Mn_2O_3 oberhalb 400° in gleicher Weise ein, bei Nickeloxyd bei etwa 300° C. Die zweite verstärkte Stickstoffbildung kann daher sehr wohl vom Zerfall des N_2O herrühren.

Für den Fall 2. können die Versuche an Mn_2O_3 dem nächst niederen Oxyd des MnO_2 , als Beispiel dienen. Tritt nämlich bei den Pyrolusitversuchen oberhalb 400° eine Umwandlung des MnO_2 zu Mn_2O_3 ein, und wird hierbei die Konzentration der verfügbaren O-Atome so klein, daß sie nicht mehr ausreicht, um genügend HNO zu erzeugen, so könnte Reaktion (4a) $NH_3O + HNO = N_2 + 2H_2O$ für

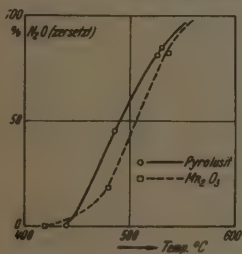


Abb. 11. Zerfall von N_2O an Pyrolusit und Mn_2O_3 .

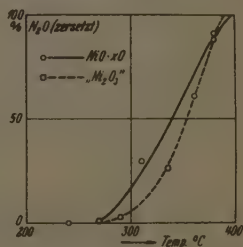


Abb. 12. Zerfall von N_2O an Nickeloxyd.

die Stickstoffbildung wieder verantwortlich werden, was sich in einer verstärkten Stickstoffbildung an Mn_2O_3 zeigen müßte. Die Reihenfolge der einzelnen Produkte ist, wie Abb. 2 zeigt, die gleiche wie bei MnO_2 . Das N_2O ist auf ein kleineres Temperaturgebiet zusammengedrückt, der Ammoniakverbrauch beginnt etwas später. Beides ist nicht verwunderlich, da die Konzentration an verfügbaren Sauerstoffatomen, die sich am Kontakt einstellt, sicher kleiner ist als bei MnO_2 . Wesentlich erscheint jedoch, daß oberhalb 400° C gar keine erhöhte Stickstoffbildung eintritt, sondern von 340° C ab, also wesentlich früher als bei MnO_2 , NO in steigender Menge entsteht, worauf wir gleich noch eingehen werden. Die Tatsache, daß keine vermehrte Bildung von Stickstoff stattfindet, scheint dafür zu sprechen, daß für die zweite erhöhte Stickstoffbildung nicht die Reaktion (4a) $NH_3O + HNO$ und somit Fall 2 verantwortlich ist.

Bei weiterer Temperatursteigerung, nicht aber bei Erhöhung der Zahl der verfügbaren Sauerstoffatome, wie wir später noch sehen werden, setzt nunmehr ein *NO*-Bildung ein. Diese soll nach unserem Schema nach Reaktion (3) $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ mit molekularem Sauerstoff erfolgen. Bedingung für ihr Eintreten ist 1. wenig verfügbare Sauerstoffatome, so daß die Oxydation des NH_3O zu HNO langsam geht, 2. erhöhte Temperatur, da dieser Reaktion sicher eine größere Aktivierungswärme zukommt als den anderen unter Beteiligung von Atomen oder Radikalen stattfindenden Reaktionen, und 3. eine hohe Sauerstoffkonzentration im Ausgangsgas. Verwirklicht ist dieser Fall im allgemeinen an einem niederen Oxyd, wie etwa Bi_2O_3 , soweit sich in sauerstoffhaltigen Gasen nicht schnell aktiver Sauerstoff einstellt, wie bei Mn_2O_3 oder besonders NiO . An Bi_2O_3 liegt dieser Fall sehr deutlich vor. Es sind nur sehr wenig *O*-Atome vorhanden, so daß nicht hinreichend HNO entsteht, um N_2O zu bilden. Lediglich N_2 entsprechend Reaktion (4a) kann anfänglich entstehen. Von 500° C ab setzt in steigendem Maße *NO*-Bildung ein. Das gleiche ist bei allen anderen Oxyden bei höherer Temperatur ebenfalls der Fall. Die N_2O -Ausbeute geht zurück, und *NO*-Bildung setzt ein.

Bei tiefen Temperaturen kann nur unter besonderen Umständen eine *NO*-Bildung herbeigeführt werden. Einen solchen Fall haben wir am Mn_2O_3 kennen gelernt. Daß hier eine zu kleine aktive Sauerstoffkonzentration die Ursache für das frühere Auftreten von *NO* ist, ist unwahrscheinlich, da reichlich N_2O entsteht. Vielmehr könnte auch ein gewisser Alkaligehalt des Präparates, das aus käuflichem gefällttem Mn_2O_3 hergestellt war, schuld daran sein. Nach K. A. Hofmann¹⁾ wird nämlich Hydroxylaminsulfat, das mit viel Alkali vermengt ist, schon bei Zimmertemperatur durch Luftsauerstoff mit guter Ausbeute zu Nitrit und Nitrat umgesetzt. Wir haben nun einen Versuch mit alkaliversetztem Pyrolusit gemacht. Der Pyrolusit war gepulvert mit 15% *KOH* versetzt, getrocknet und dann verpreßt worden. Die in Abb. 13 dargestellten Ergebnisse zeigen deutlich die Verschiebung der *NO*-Ausbeute zu tieferer Temperatur (von 500° auf 400° C). In der Katalysatormasse war kein Nitrat oder Nitrit enthalten. Die N_2O -Bildung war auf ein engeres Temperaturgebiet zusammengedrängt

¹⁾ K. A. Hofmann, L. Leschewski, V. Lemme, H. Galotti, K. Mayen, W. Gundelach, Ber. dtsch. chem. Ges. 60 (1927) 1190.

Außerdem begann der Verbrauch des Ammoniaks erst bei höherer Temperatur. Beides kann mit einer gewissen Verringerung der verfügbaren O-Atome erklärt werden. Ein wesentlicher Rückgang der aktiven Sauerstoffkonzentration war hier sicher nicht eingetreten, da sonst die N_2O -Bildung geringer hätte sein müssen. Es wurde aber NH_3O , das sonst N_2 oder N_2O bildete, durch Reaktion (3) in Gegenwart von Alkali schon früher verbraucht. Dieser Alkalieffekt spricht im Zusammenhang mit den Befunden von K. A. HOFMANN für die Reaktion $NH_3O + O_2 = HNO_2 + H_2O$ als Quelle der Stickoxydbildung.

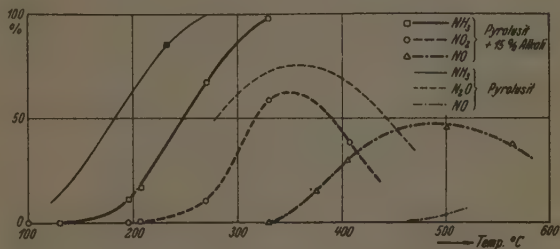


Abb. 13. Pyrolusit + 15% Alkali. Temperaturverlauf der Oxydation.

Wir haben uns noch zwei möglichen Reaktionen, die ebenfalls Stickoxyd ergeben würden, zuzuwenden. Es sind dies:



Die Versuche am Nickeloxyd zeigen, daß beide nicht stattfinden. Bei größerem Gehalt des Oxydes an aktivem Sauerstoff müßte Reaktion (6) verlaufen, die noch dazu ihrer ganzen Struktur nach eine kleine Aktivierungswärme haben dürfte. Sie müßte sich also bei niedriger Temperatur vollziehen. Die Versuche ergaben jedoch selbst bei viel verfügbaren Sauerstoffatomen nur N_2O , nicht aber NO . Für die Reaktion (7) $HNO + O_2 = HNO_3$ gilt das gleiche. Bei einem Mischungsverhältnis des Gases $NH_3:O_2=1:2.9$ hätte diese Reaktion stattfinden müssen. Ihre Aktivierungswärme ist zwar sicher größer als die von $HNO + O$, aber doch kleiner als die der Reaktion $NH_3O + O_2$. Daß sie nicht eintritt, mag durch den viel schnelleren Ablauf von $HNO + HNO = N_2O + H_2O$ bedingt sein. Beide Reaktionen scheiden also aus und

damit die Annahme von v. NAGEL¹⁾ und ANDRUSSOW²⁾, daß die NO -Bildung über HNO ginge.

Die Bildung von NO geht eindeutig über $NH_3O + O_2$, und die Reaktion hat eine höhere Aktivierungswärme als die anderen mit Atomen oder Radikalen stattfindenden Reaktionen des Schemas, so daß sie erst, wenn nicht besondere Maßnahmen getroffen werden, bei höherer Temperatur eintritt. Steigert man die Temperatur noch weiter, so wird nunmehr auch die Reaktion (4b) $HNO_2 + NH_3 = N_2 + 2H_2O$ einsetzen. Diese ist die Konkurrenzreaktion zur Stickoxydbildung. Ob Stickstoff oder Stickoxyd entsteht, hängt lediglich von der Zusammensetzung des Gasgemisches ab.

Die Versuche zeigen, daß das früher aufgestellte Reaktionsschema an Platin vollkommen auf die Oxydkontakte übertragen werden kann.

1) v. NAGEL, Z. Elektrochem. **36** (1930) 754. Z. physik. Chem. (B) **41** (1938) 75.

2) L. ANDRUSSOW, Z. angew. Chem. **39** (1926) 166.

Berlin, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Über die katalytische Wirkung von Nickel und Kupfer-Thorium bei der Bildung von Methan und schweren Gasen.

Von

A. van Itterbeek und W. van Dingenen.

(Mit 12 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 41.)

Es ist zu erwarten, daß die katalytische Wirkung des Nickels bei der Reaktion der Bildung von Methan aus Wasserstoff und Kohlenoxyd durch Adsorptionserscheinungen erklärt werden kann. In diesem Zusammenhang wurde in unserem Laboratorium die Adsorption von H_2 und CO an Nickelplättchen gemessen, und zwar zwischen Zimmertemperatur und etwa $500^\circ C$ und bei kleineren Drucken als etwa 2 mm. Beim Wasserstoff hat man, wie schon vorher bekannt war, bis Zimmertemperatur mit aktiver Adsorption zu tun. Weiter haben wir festgestellt, daß diese Adsorption bei etwa $50^\circ C$ durch ein Minimum geht und bei höheren Temperaturen wieder stark ansteigt. Wir sind der Ansicht, daß diese Adsorption keine Diffusionsadsorption ist. Ebenfalls geht die Adsorption von CO durch ein Minimum bei etwa $250^\circ C$ und nimmt bei höheren Temperaturen stark zu.

Wenn man die erhaltenen Isobarenmessungen für H_2 und CO miteinander vergleicht, sieht man, daß es zwei Temperaturen gibt (167° und $329^\circ C$), wo das Verhältnis der adsorbierten Mengen für H_2 und CO gleich 3:1 ist. Weiter gibt es ebenfalls zwei Temperaturen (125° und $378^\circ C$), wo dieses Verhältnis gleich $2H_2:1CO$ ist. Diese Verhältnisse stimmen gerade überein mit den stöchiometrischen Verhältnissen für die Reaktion der Bildung von Methan und von schweren Gasen (synthetisches Benzin). Wir haben versucht, einen Zusammenhang zu entdecken zwischen diesen Temperaturen und den Reaktionstemperaturgebieten. Aus Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen haben wir feststellen können, daß gerade bei diesen Temperaturen scharfe Maxima für die Reaktionsgeschwindigkeiten auftreten. Es ist andererseits aus chemischen Beobachtungen bekannt, daß die Methanbildung in dem Temperaturgebiet von etwa 200° bis $300^\circ C$, die Bildung der schweren Gase in der Umgebung von etwa $160^\circ C$ stattfindet.

Wir sind daher der Ansicht, daß ein Zusammenhang bestehen muß zwischen den „stöchiometrischen Adsorptionstemperaturen“ und den Reaktionsgebieten. Man würde also die Reaktionsfähigkeit eines Katalysators von vornherein aus Adsorptionsmessungen bestimmen können.

Dieses allgemeine Gesetz haben wir auch noch überprüfen können auf Grund unserer Messungen an Kupferplättchen. An reinem Kupfer findet keine Adsorption statt, weder für H_2 noch für CO . Wenn man aber einige Spuren Thorium (Thorium ist ein Promotor der Benzinreaktion) elektrolytisch niederschlagen läßt, dann tritt eine sehr starke Adsorption für H_2 auf; auch CO wird adsorbiert, aber nicht so stark.

Aus den Adsorptionsisobaren geht wieder hervor, daß es zwei Temperaturen (250° und $525^\circ C$) gibt, wo das Verhältnis des adsorbierten Wasserstoffes und Kohlenoxyds 3:1 ist, und zwei Temperaturen, wo es 2:1 ist. Wie bei Nickel, haben

wir feststellen können, daß Methan bzw. schwere Gase entstehen in der Umgebung dieser Temperaturen.

Weiter haben wir noch diese Erscheinung untersucht als Funktion des Druckes. Auch dabei haben wir einen engen Zusammenhang feststellen können zwischen den „stöchiometrischen Temperaturen“ und den Reaktionsgeschwindigkeiten. Schließlich wurde diese Erscheinung ebenfalls mit schwerem Wasserstoff untersucht, wobei auch wieder das Gesetz vollkommen bestätigt worden ist.

Gleichzeitig mit den Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen wurden die entstehenden Gase analysiert. Es wurde dafür eine zweckmäßige Methode ausgearbeitet, welche in der praktischen industriellen Anwendung einen gewissen Nutzen ergeben kann.

§ 1. Einleitung.

Es ist bekannt, daß die katalytische Wirkung von Metallen in engem Zusammenhang steht zu den Adsorptionsercheinungen und speziell zu der aktiven Adsorption. Wir haben versucht, die katalytische Wirkung von Nickel bei der Bildung von Methan und schweren Gasen (Benzin), ausgehend von der individuellen Adsorption von H_2 und CO , zu verstehen. Es wurde dafür die Adsorption von H_2 und CO beobachtet zwischen Zimmertemperatur und etwa $550^\circ C$ an Nickel- und Kupferplättchen. In zwei in kurzem erscheinenden Mitteilungen¹⁾ werden die Ergebnisse dieser Messungen in vorläufiger Form veröffentlicht. Auf Grund dieser Messungen wurde festgestellt, daß man bei Zimmertemperatur für H_2 und ebenfalls für CO mit aktiver Adsorption zu tun hat. Diese aktive Adsorption nimmt schon bei Zimmertemperatur stark ab. Für H_2 geht sie bei etwa $50^\circ C$ durch ein stark ausgesprochenes Minimum. Bei noch höheren Temperaturen nimmt sie stark zu. Dasselbe tritt ebenfalls auf für CO , aber dabei liegt das Minimum bei etwa $250^\circ C$. Wir sind der Ansicht, daß diese neue Steigerung der Adsorption keine Diffusionsadsorption ist. Wir sind eher der Meinung, daß man hier auch mit aktiver Adsorption zu tun hat, aber vielleicht in einem stärker angeregten Zustand.

Diese Adsorptionsmessungen wurden mit Hilfe eines sehr empfindlichen Wärmeleitfähigkeitsmanometers ausgeführt. Ebenso wie diese früheren experimentellen Ergebnisse wird die benutzte experimentelle Methode in dieser Mitteilung kurz beschrieben.

Auf Grund dieser schon in vorläufiger Form publizierten Meßergebnisse zusammen mit durchgeführten Reaktionsgeschwindigkeits-

¹⁾ A. VAN ITTERBEEK und W. VAN DINGENEN, *Physica* 8 (1941). A. VAN ITTERBEEK, *Het verband tusschen katalyse en adsorptie. Versl. Koninkl. Vl. Acad. v. Wetensch. Brüssel* 2 (1941).

messungen ist es uns gelungen, die katalytische Wirkung der Metalloberflächen folgendermaßen gesetzmäßig zu erfassen: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist maximal bei solchen Temperaturen, wo die reagierenden Komponenten auf der Metalloberfläche adsorbiert sind in demjenigen Verhältnis, das mit dem stöchiometrischen Verhältnis der chemischen Reaktion übereinstimmt.

Diese Temperatur, bei der das Verhältnis zwischen den adsorbierten Mengen dem stöchiometrischen Verhältnis gleicht, nennen wir „stöchiometrische Temperatur“. Wir beobachten also, daß es für unser Nickel zwei Temperaturen gibt (170° und 329°C), bei denen das Verhältnis der adsorbierten Mengen H_2 und $\text{CO} = 3:1$ ist. Dieser Wert gilt als das stöchiometrische Verhältnis für die Methanbildung. Aus rein chemischen Beobachtungen ist bekannt, daß die Methanreaktion am Nickelkatalysator in der Umgebung dieser Temperaturen stattfindet. Wir gelangten so zu der Ansicht, daß ein Zusammenhang zwischen diesen beiden Tatsachen bestehen muß. Neben diesen zwei hier betrachteten „stöchiometrischen Temperaturen“ gibt es noch zwei andere (124° und 378°C), wo das Verhältnis der adsorbierten Mengen $2\text{H}_2:1\text{CO}$ entspricht. Es wird im allgemeinen angenommen, daß dieses Verhältnis günstig ist für die Bildung der schweren Gase. Man würde also erklären können, warum es symmetrisch gegenüber dem Methangebiet zwei Temperaturgebiete gibt, worin die Benzinsynthese stattfindet. Diese Erscheinung ist auch von TSUNEOKA und MURATA¹⁾ bestätigt worden.

Endlich gibt es noch eine „stöchiometrische Temperatur“, wobei an der Oberfläche $1\text{H}_2:1\text{CO}$ adsorbiert ist.

Neben unseren Adsorptionsmessungen und Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen wurden auch analytische Bestimmungen der entstehenden Gase ausgeführt. Es wurde hierfür eine experimentelle Methode ausgearbeitet, die nur auf physikalischen Eigenschaften begründet ist. Auf Grund dieser Analysenoperationen wurde das oben formulierte Gesetz völlig bestätigt.

Es ist bekannt, daß Thorium ein Promotor ist für die Bildung der schweren Gase. Die Ursache dieser Promotoreigenschaft kennt man bis heute noch nicht vollkommen. Mit Hinblick auf diese Tat-

¹⁾ TSUNEOKA und MURATA, J. Soc. chem. Ind. Japan (Suppl.) 40 (1937) 478 B, 484 B.

sache haben wir den Einfluß von Spuren des Thoriums auf der Adsorption untersucht. Es wurde erstens die Adsorption von Wasserstoff und Kohlenoxyd an reinen Kupferplättchen gemessen. Dabei wurde festgestellt, daß bis etwa 450°C weder für H_2 noch für CO Adsorption stattfindet. Wenn man aber elektrolytisch einige Spuren des Thoriums auf diesen Kupferplättchen niederschlägt, ändert sich das Adsorptionsbild vollkommen. H_2 wird etwa ab 200°C stark adsorbiert, auch CO wird ab etwa 250°C adsorbiert. Es treten wieder zwei „stöchiometrische Temperaturen“ auf mit dem Verhältnis $3\text{H}_2:1\text{CO}$ bei den Temperaturen 250° und 550°C und eine mit $2\text{H}_2:1\text{CO}$ und schließlich eine vierte „stöchiometrische Temperatur“ entsprechend $1\text{H}_2:1\text{CO}$. Auf Grund unserer Messungen der Adsorptionsgeschwindigkeit und unserer Analysendaten wurde auch an mit Thorium belegtem Kupfer das oben formulierte Gesetz bestätigt.

Es scheint also möglich zu sein, die Katalysatoreigenschaften von Metallen von vornherein durch Adsorptionsmessungen bestimmen zu können.

Es war unser Plan, diese Erscheinung ausführlicher zu studieren. Dazu wurde an erster Stelle der Einfluß des Druckes untersucht. Dabei wurde wieder ein Zusammenhang zwischen der Existenz der „stöchiometrischen Temperaturen“ und dem Auftreten von Maxima für die Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt.

Systematische Untersuchungen wurden ebenfalls ausgeführt mit schwerem Wasserstoff. Die erhaltenen Ergebnisse sind ganz ähnlich wie die mit leichtem Wasserstoff. Die Messungen wurden ausgeführt an Nickel und ebenfalls an Kupfer, das mit Thorium belegt war.

§ 2. Die experimentelle Methode.

1. Das adsorbierende Material.

Die bisher bekannten Adsorptionsmessungen sind zum größten Teil ausgeführt an reduzierten Oxyden (Nickel- oder Kupferoxyd). Dies bringt aber den Nachteil mit sich, daß man die Adsorptionsoberfläche überhaupt nicht kennt. Zudem sind die Messungen, speziell bei niedrigen Drucken, gewöhnlich nicht reproduzierbar. Dies ist dann auch vielleicht die Ursache, daß bis jetzt die genannten experimentellen Ergebnisse nicht gesetzmäßig zu erfassen gewesen sind.

Die reduzierten Oxyde haben aber andererseits den Vorteil, daß man über eine große Adsorptionsoberfläche verfügt, wodurch die Messungen erleichtert werden. Man kann also die Druckerniedrigungen,

aus denen die Adsorptionsmengen berechnet werden, mit einem relativ groben Apparat, dem McLEOD-Manometer, messen.

Wir haben uns nun bemüht, die physikalischen Faktoren der Adsorptionsoberfläche mindestens innerhalb gewisser Grenzen zu erkennen. Als Adsorptionsoberfläche wurde nur eine Oberfläche von etwa 20 dm^2 gewählt, während man mit Oxyden leicht über einige 100 m^2 verfügen kann. Deswegen kam es hauptsächlich darauf an, die experimentelle Technik der Druckmessung zu verfeinern.

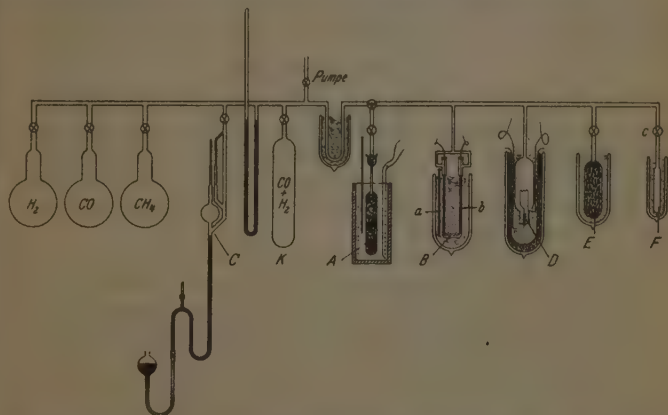


Abb. 1. Apparat zur Messung der Adsorption bei niedrigen Drucken und zur Gasanalyse.

Als adsorbierendes Material haben wir Nickel- und Kupferplättchen, von reinem Nickel- und Kupferblech von Kahlbaum hergestellt, mit einer Gesamtoberfläche von etwa 20 dm^2 und einer Dicke von 0.02 mm verwendet. Über die VAN DER WAALSSchen Adsorption an diesen Plättchen haben wir kürzlich berichtet¹⁾. Für die Einzelheiten der Bearbeitung des adsorbierenden Materials verweisen wir auf die oben genannten Arbeiten²⁾. Die Plättchen befanden sich in dem Gefäß (A) aus Pyrexglas (siehe Abb. 1).

¹⁾ A. VAN ITTERBEEK und J. BORGHES, Z. physik. Chem. (B) 50 (1941) 128.

²⁾ A. VAN ITTERBEEK und W. VAN DINGENEN, Physica 8 (1941). A. VAN ITTERBEEK, Versl. Koninkl. Vl. Acad. v. Wetensch. Brüssel 2 (1941).

2. Die Druckmessung.

Wie schon gesagt, wurden die adsorbierten Mengen bestimmt durch Messung der Druckerniedrigung. Für diese Druckmessung haben wir ein sehr empfindliches Wärmeleitfähigkeitsmanometer konstruiert (siehe Abb. 1). Dieses Manometer (*B*) besteht aus zwei vertikalen Kapillarröhrchen *a* und *b* (Durchmesser 0·5 mm). In diesen Röhrchen *a* und *b* ist je ein dünner Draht aus Phosphorbronze von 0·02 mm Durchmesser gespannt. Die Widerstandsänderungen werden gemessen mit Hilfe einer WHEATSTONESchen Brücke. Bei jeder Messung wurde das Wärmeleitfähigkeitsmanometer kalibriert mit Hilfe des McLEOD-Manometers *C*.

3. Die Gasanalysenmethode.

In Zusammenhang mit den Reaktionsmessungen war es erwünscht, die Reaktionsart durch eine Gasanalyse zu verfolgen. Es ist klar, daß die Ausführung einer solchen Analyse eine nicht einfache Operation darstellt, denn die Messungen wurden ausgeführt bei Drucken nicht höher als 2 mm, so daß die für die Analyse verfügbaren Gasmengen sehr klein sind.

Die folgende Methode lieferte sehr gute Resultate.

Die Gasanalyse wird ausgeführt mit Hilfe eines zweiten Wärmeleitfähigkeitsmanometers *D*. Dieses besteht aus einer kleinen 15 Watt Glühlampe von Philips, mit einem Durchmesser von etwa 1·5 cm. Die Analyse geschah folgendermaßen. Es werden gemessen die Kurven, OHMScher Widerstand-Druck (Galvanometerausschlag-Druck) für die verschiedenen Gase H_2 , CO , CH_4 und die Mischung H_2-CO (siehe Abb. 11 und 12, S. 358/359). Wie wir weiter sehen werden, ist es uns gelungen, durch Kondensation und Adsorption die Restprodukte der Reaktion auf zwei Komponenten zu reduzieren.

§ 3. Übersicht der vorläufigen Meßergebnisse.

1. Messungen an Nickel.

Wie wir in der Einleitung sagten, wurden die ersten Messungen an Nickelplättchen ausgeführt. Die erhaltenen Adsorptionsisobaren sind graphisch dargestellt in Abb. 2.

Aus der Abb. 2 geht hervor, daß die Adsorption von H_2 bei etwa 50° C durch ein Minimum geht und für CO bei etwa 250° C. Wir haben auch Messungen ausgeführt zwischen -190° C und Zimmertemperatur. Diese Messungen sind in der Abbildung nicht angegeben, sie zeigten aber denselben Verlauf wie die Messungen von BENTON

und WHITE¹⁾, d. h., daß man bis etwa -170°C mit einer starken Abnahme der VAN DER WAALSSchen Adsorption zu tun hat. Bei etwa -150°C nimmt die Adsorption wieder zu, weil dort die aktive Adsorption in den Vordergrund tritt. Bei etwa -50°C geht diese Adsorption durch ein Maximum, um dann weiter abzunehmen. Die Messungen von BENTON und WHITE wurden nur bis etwa 150°C

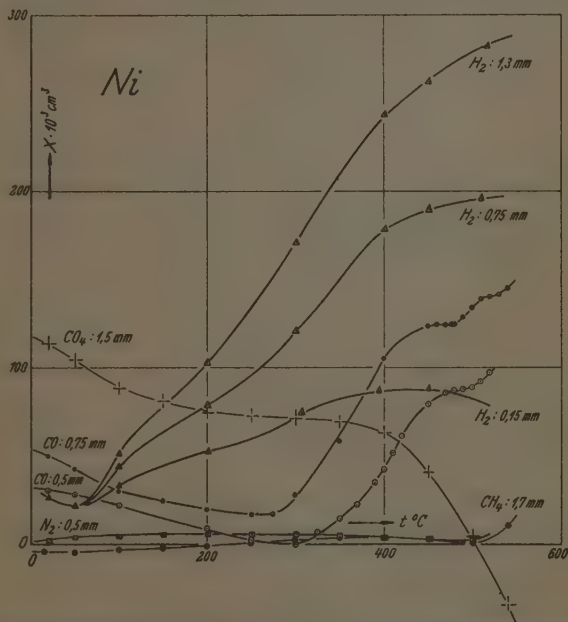


Abb. 2. Isobarmessungen an H_2 , CO , CH_4 , N_2 und CO_2 an Nickelplättchen.

durchgeführt. Nach unseren Messungen geht also die Adsorption von H_2 und CO durch ein zweites Minimum bei 50° bzw. 250°C . Bei noch höheren Temperaturen hat man wieder ein starkes Ansteigen der Adsorption. Wir sind der Ansicht, daß diese letzte Adsorption keine Diffusionsadsorption ist, aber eher eine aktive Adsorption in höher angeregtem Zustand.

¹⁾ BENTON und WHITE, J. Amer. chem. Soc. 52 (1930) 2325.

Aus der Abb. 2 ersieht man, daß man bei der Adsorption von CO_2 mit einer Dissoziation zu tun hat. N_2 wird nicht adsorbiert. CH_4 wird ebenfalls nicht adsorbiert, eine Erscheinung, die gut mit dem Mechanismus der katalytischen Bildung von CH_4 in Übereinstimmung zu bringen ist.

Es ist andererseits bekannt, daß in der üblichen chemischen Praxis die katalytische Bildung des Methans an Nickel stattfindet in der Umgebung von 200° bis 300°C . Wir haben also versucht, aus

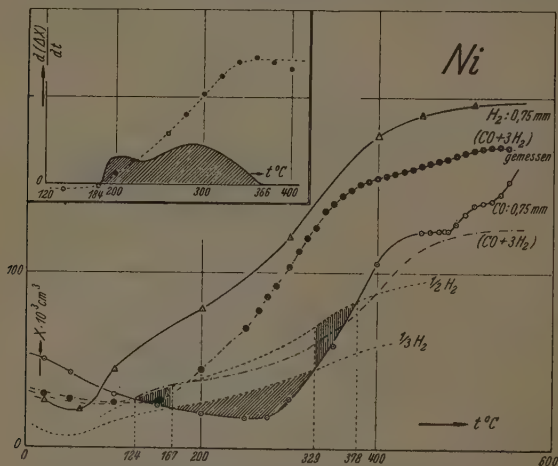


Abb. 3. Adsorptionsisobaren für H_2 und CO . Reaktionskurve.

den individuellen Adsorptionen von H_2 und CO dieses Temperaturgebiet zurück zu finden. Man kann es vielleicht zufällig nennen, daß wir diesen Zusammenhang gefunden haben. Dieser Zusammenhang kann folgendermaßen erhalten werden. Wenn man die Adsorptionsisobare des Wasserstoffes reduziert in dem Verhältnis 3/1 (siehe Abb. 3) — dieses Verhältnis stimmt mit dem stöchiometrischen Verhältnis der Methanreaktion überein — so sieht man, daß es zwei Temperaturen gibt (167° und 329°C), wo das Verhältnis der adsorbierten Mengen H_2 und CO gleich 3/1 ist. Man bekommt also zwei Temperaturen, die, wie wir weiter sehen werden, günstig sind für die Methanbildung. Wenn man andererseits die H_2 -Isobare reduziert in

dem Verhältnis 2:1, so bekommt man zwei Temperaturen (124° und 378° C), die für die Bildung der schweren Gase günstig sind, da im allgemeinen angenommen wird, daß $2H_2:1CO$ das stöchiometrische Verhältnis für die Benzinreaktion darstellt. Von diesem Gedanken

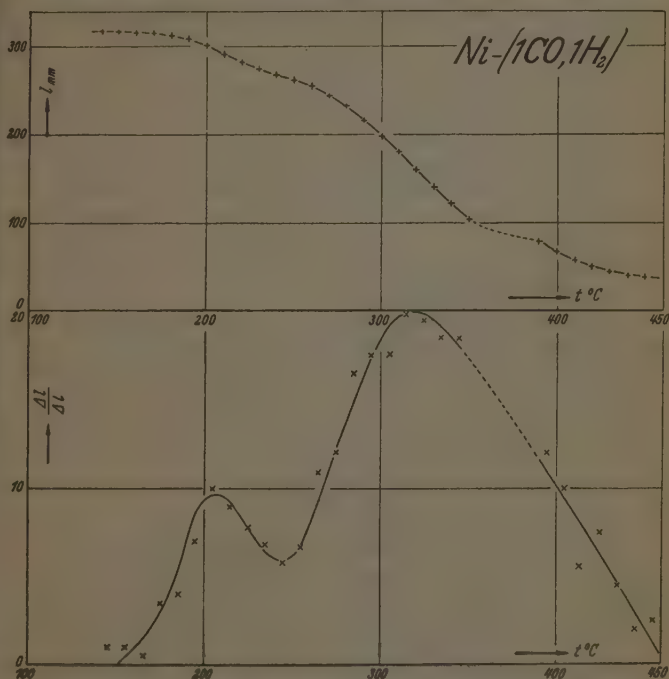


Abb. 4. Druckabfall als Funktion der Temperaturreaktionsgeschwindigkeit (unten).

ausgehend, haben wir Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen durchgeführt (siehe Abb. 3, oben) und haben festgestellt, daß die Reaktion wirklich im Temperaturgebiet 150° bis 370° C stattfindet.

Die Analyse der entstehenden Gase wurde systematisch verfolgt. Es wurde also gefunden, daß rechts und links von dem Methangebiet schweres Gas gebildet wird. In der Mitte entstand natürlich Methan. Diese Tatsachen kann man dann auch in Übereinstimmung bringen

mit den Untersuchungen von TSUNEOKA und MURATA betreffs der Bildung des synthetischen Benzins.

Aus der Abb. 3. oben. geht hervor, daß es in der Kurve zwei Maxima gibt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wurde systematisch gemessen. Es wurden dabei zwei Meßmethoden angewendet. Erstens wurde der Verlauf des Druckes (Galvanometerausschlag — siehe Abb. 4) als Funktion der Temperatur verfolgt, wobei die Änderung der Temperatur proportional zu der Zeitvariation genommen wurde.

Aus Abb. 4 geht hervor, daß es bei den stöchiometrischen Temperaturen der Methanbildung zwei Maxima gibt. Diese Erscheinung konnten wir noch mit Hilfe einer anderen Meßmethode überprüfen. Es wurde dabei die Reaktionsgeschwindigkeit gemessen bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Temperatur. Auch dabei erschienen bei den stöchiometrischen Temperaturen der Methanbildung zwei Maxima. Für diese Messungen verweisen wir auf unsere vorläufigen Mitteilungen.

Ebenfalls auf Grund von unseren in II beschriebenen Messungen an mit Thorium belegtem Kupfer, sind wir dann dazu gelangt, folgendes allgemeine Gesetz für die katalytische Wirkung der Metalle zu formulieren: Die Reaktionsgeschwindigkeit ist maximal bei solchen Temperaturen, wo die reagierenden Komponenten auf der Metalloberfläche adsorbiert sind in demjenigen Verhältnis, das mit dem stöchiometrischen Verhältnis der chemischen Reaktion übereinstimmt.

2. Die Messungen an Kupfer und an Kupfer mit Thorium.

Wir haben erstens versucht zu erklären, ausgehend von Adsorptionsmessungen, warum an Kupfer keine Methanbildung stattfindet. In Abb. 5, unten, sind die Messungen an Cu graphisch dargestellt.

Man sieht aus dieser Abbildung, daß weder für H_2 noch für CO Adsorption stattfindet. Eine schwache Adsorption erscheint bei höheren Temperaturen. Diese Adsorption ist wahrscheinlich eine Diffusionsadsorption.

Wenn man aber einige Spuren Thoriums auf diesem selben Kupfer elektrolytisch aus einer wässrigen Lösung mit $Th(NO_3)_4$ niederschlägt, dann wird die Adsorptionserscheinung gründlich geändert. Es tritt eine starke Adsorption auf für H_2 und für CO (siehe Abb. 5, oben). Man bemerkt ebenfalls, daß wieder „stöchiometrische Temperaturen“, übereinstimmend mit $3H_2:1CO$ und $2H_2:1CO$, auftreten,

so daß wie an Nickel, Methan- und Benzinbildung möglich wird, was denn auch in der Tat erfolgte. Für die ausführliche Beschreibung dieser Messungen verweisen wir dann auch auf unsere Mitteilungen in Physica und den Versl. der Koninkl. VI. Akad. v. Wetensch.

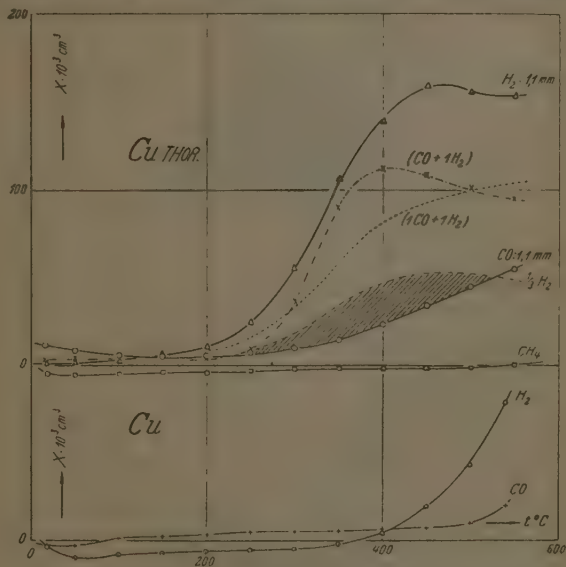


Abb. 5. Adsorption von H_2 und CO an Kupfer und an Cu mit Th .

§ 4. Die neuen Messungen.

Es war uns erstens darum zu tun, das oben formulierte Gesetz zu überprüfen für den Fall, daß der Druck geändert wird.

Zweitens wurden die ganzen Erscheinungen überprüft mit Hilfe von schwerem Wasserstoff.

In jeder dieser Untersuchungen ist das Gesetz als vollkommen richtig erschienen.

1. Messungen an Nickel.

a) Messungen an Wasserstoff.

Es ist klar, daß die Möglichkeit bestehen muß, das Reaktionsgebiet zu beeinflussen, wenn man die Ausgangsdrucke ändert. In

Abb. 3 haben wir einen Fall gesehen, wo die stöchiometrischen Temperaturen für die Methanbildung weit auseinander liegen. So entstehen dann auch zwei ausgesprochene Maxima für die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Methanbildung.

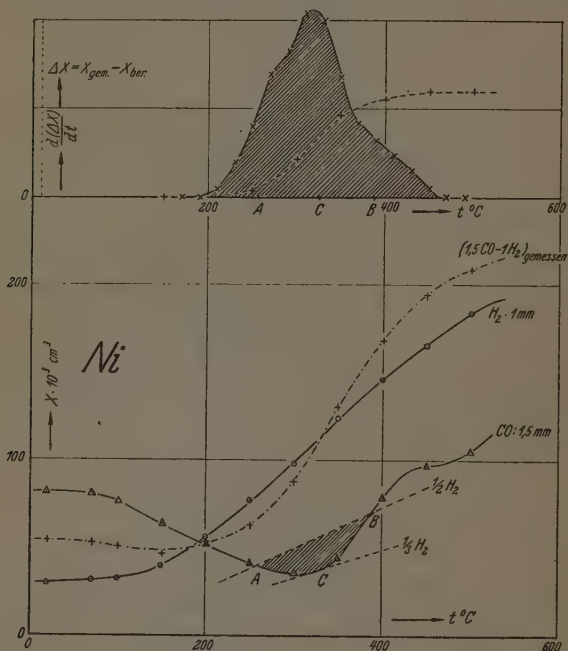


Abb. 6. Adsorptionsisobaren von H_2 an Nickel. Reaktionskurve.

In Abb. 6 sind die Gleichgewichtsdrücke so gewählt, daß für die Methanreaktion nur eine stöchiometrische Temperatur übrig bleibt.

Es bestätigt sich dann auch (siehe Abb. 6, oben), daß bei dieser Temperatur ein starkes ausgesprochenes Maximum für die Methanbildung erscheint. Es bleiben noch zwei stöchiometrische Temperaturen übrig, welche mit der Benzinbildung ($2H_2:1CO$) übereinstimmen. Daß diese Maxima nicht so ausgesprochen hervortreten, kann man so erklären, daß dieses Verhältnis 2:1 ein mittleres stöchiometrisches

Verhältnis darstellt für das Benzin, das aus einer Reihe von verschiedenen Komponenten besteht, welche in diesem Temperaturgebiet gebildet werden können. Daß sich in diesem Gebiet verschiedene schwere Komponenten bilden, konnte experimentell folgendermaßen gezeigt werden. Bei Abkühlung des Gefäßes *F* mit flüssiger Luft ent-

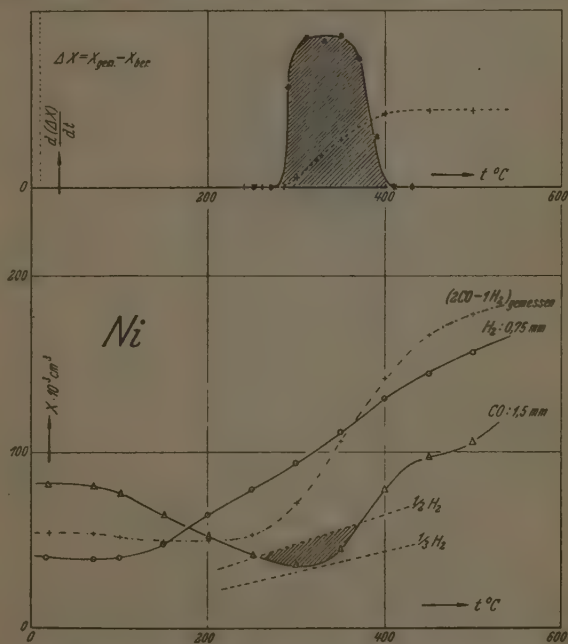


Abb. 7. Adsorptionsisobaren von H_2 an Nickel. Reaktionskurve.

standen dem Rohr *F* entlang verschiedene Ringe von Kondensaten, von denen ein jeder einer bestimmten Komponente entspricht.

In Abb. 7 wurde der Gasdruck so gewählt, daß es keine stöchiometrische Temperatur mehr gab für die Methanbildung (die $\frac{1}{3} \text{H}_2$ -Kurve schneidet die CO -Isobare nicht mehr). Es treten aber noch zwei stöchiometrische Temperaturen auf, welche mit der Bildung von schweren Gasen übereinstimmen. Die Reaktionskurve (siehe Abb. 7, oben), die der Benzinbildung entspricht, besteht nur aus einem sehr breiten Maximum.

b) Messungen mit Deuterium.

In Abb. 8 haben wir Isobaren gezeichnet für D_2 und CO , $1/2 D_2$ schneidet die CO -Isobare in zwei Punkten, $1/3 D_2$ schneidet sie nur in einem Punkt bei etwa $330^\circ C$. Aus Abb. 8, oben, ersieht man denn

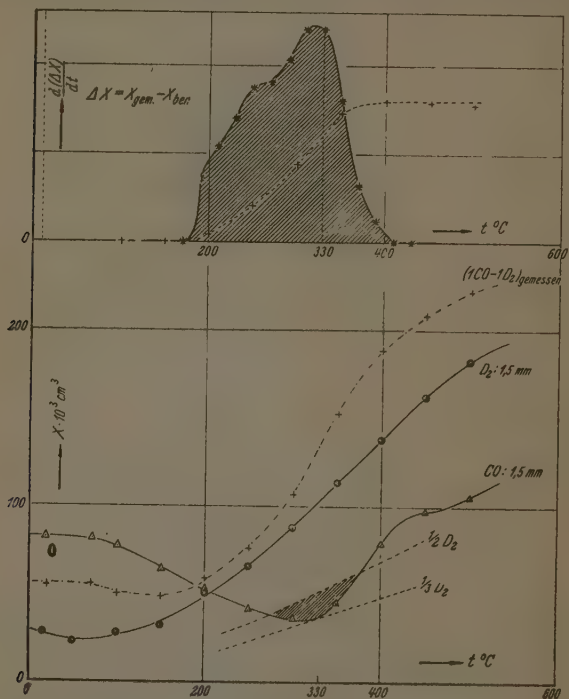


Abb. 8. Adsorptionsisobaren von D_2 an Nickel. Reaktionskurve.

auch, daß ein ausgesprochenes Maximum bei etwa $330^\circ C$ erscheint. Weiter gibt es noch zwei schwache Maxima bei etwa $200^\circ C$ und $260^\circ C$. Das erste stimmt mit der stöchiometrischen Temperatur $1 H_2:1 CO$ überein, und das zweite mit dem Verhältnis $2 H_2:1 CO$. Dieses Verhältnis $1 H_2:1 CO$ wird als das stöchiometrische Verhältnis für die Bildung von Alkoholen angenommen. Dieses letzte Maximum

wird auch bei unseren Messungen an Thorium-belegtem Kupfer (siehe unten) erscheinen.

In Abb. 9 schneidet die $1/3 D_2$ -Kurve die CO-Isobare nicht mehr und $1/2 D_2$ schneidet sie nur noch in einem Punkt. Für die Reaktions-

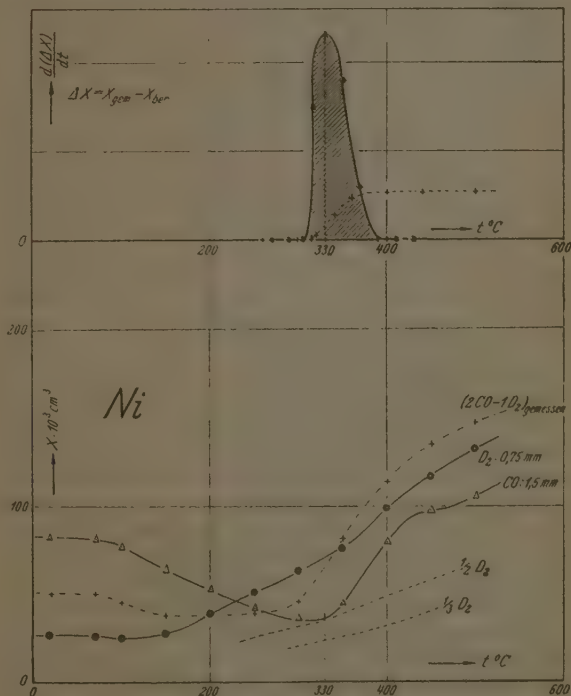


Abb. 9.

geschwindigkeitskurve bekommt man dann wieder ein starkes Maximum bei etwa 330° .

Zum Schluß dieser Reihe von Meßergebnissen kann gezeigt werden, daß man mit Hilfe von unserem Gesetz und ausgehend von Adsorptionsmessungen die ganze katalytische Wirkung beherrschen kann.

2. Die Messungen an Kupfer mit Thorium.

Die früheren Messungen an thoriertem Kupfer wurden wiederholt mit H_2 und ebenfalls mit D_2 . Es ergibt sich dabei erstens, daß die Adsorption von D_2 kleiner ist als die von H_2 , wie es auch

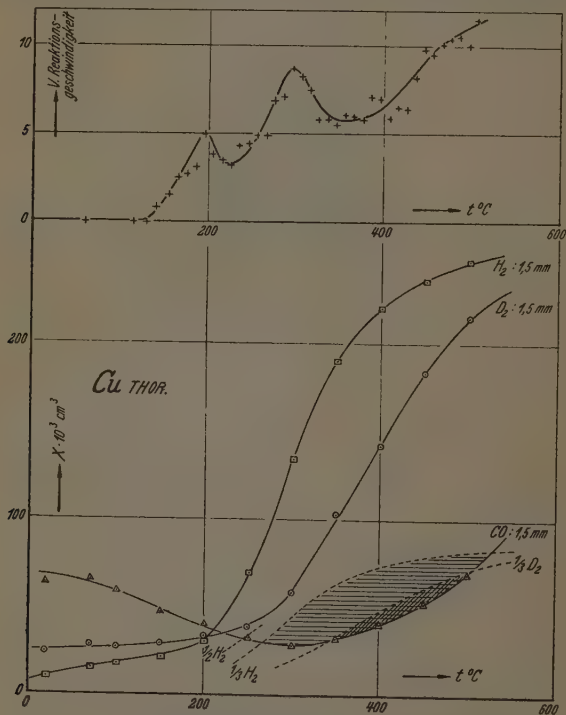


Abb. 10. Adsorptionsisobaren von H_2 und D_2 an Cu mit Th .
Reaktionsgeschwindigkeitskurve.

für Nickel der Fall war. In Abb. 10 sind die Messungen graphisch dargestellt.

Aus den Isobarenkurven ersieht man, daß folgende stöchiometrische Temperaturen auftreten: $200^{\circ}C$ ($1H_2:1CO$); $350^{\circ}C$ ($2H_2:1CO$); $365^{\circ}C$ und $525^{\circ}C$ ($3H_2:1CO$).

Aus den Analysen konnte dann auch bestätigt werden, daß bei diesen Temperaturen sich schwere Gase oder Methan bilden.

In Abb. 10 oben haben wir den Druckverlauf für die Mischung H_2 -CO verfolgt als Funktion der Temperatur. Man bemerkt das Auftreten von einem Maximum bei etwa 200°C , in der Umgebung also der stöchiometrischen Temperaturen $2H_2:1CO$ und $1H_2:1CO$, und von einem zweiten Maximum in der Umgebung der Temperatur 270°C (stöchiometrische Temperatur $3H_2:1CO$). Bei etwa 500°C scheint ein drittes Maximum aufzutreten, das mit der zweiten stöchiometrischen Temperatur $3H_2:1CO$ übereinstimmen würde. Dieses Maximum konnte nicht im ganzen verfolgt werden, da es nicht möglich war, das Adsorptionsgefäß, das aus Pyrexglas hergestellt war, über etwa 550°C zu erhitzen.

Bei diesen Messungen an Thorium-belegtem Kupfer konnten wir auch bestätigen, wie schon vorher bekannt war, daß Thorium ein außerordentlicher Promotor ist für die Bildung der schweren Gase.

§ 5. Die Analyse der entstehenden Gase.

Wie wir in 2 sagten, haben wir eine physikalische Methode gearbeitet, die es möglich macht, die Katalyse systematisch zu verfolgen.

Diese Analyse geschah folgendermaßen. Das Endprodukt besteht im allgemeinen aus einer Mischung von H_2 , CO und den zu identifizierenden Produkten. Erstens wird diesem Endprodukt der Wasserstoff entzogen. Dafür haben wir das Endprodukt an Silicagel adsorbieren lassen bei einer Temperatur von etwa -80°C . Wir hatten mit Hilfe von Adsorptionsmessungen an dieser Substanz feststellen können, daß jedes Gas adsorbiert wird mit Ausnahme von H_2 . Nach der Adsorptionsoperation wurde der nicht adsorbierte Wasserstoff weggepumpt. Das Silicagel wurde danach wieder aufgewärmt bis Zimmertemperatur, wobei dann das nicht in der Reaktion aufgenommene Kohlenoxyd und das eventuell gebildete Methangas wieder freigemacht werden. Für die Identifizierung dieses Zweikomponentengases gab es weiter keine Schwierigkeiten. Für den Fall, daß schweres Gas entsteht, bleibt dieses zum größten Teil, ebenfalls das gebildete Wasser, auf dem Silicagel adsorbiert. Durch Erhöhung der Temperatur bis etwa 40°C wurden die schweren Komponenten wieder freigemacht. Das Wasser bleibt adsorbiert.

Die Methode kann man am besten verfolgen an den zwei folgenden Beispielen (für andere Beispiele verweisen wir auf unsere vorläufigen

Mitteilungen) (siehe Abb. 11 und 12). Abb. 11 stellt eine Analysenoperation bei 300°C an Nickel dar. Anfangs wird das Wärmeleitfähigkeitsmanometer D kalibriert mit H_2 , CO und der Mischung $\text{H}_2\text{-CO}$. Punkt (1) stellt die Endmischung dar nach der Reaktion. (2) entspricht der Wärmeleitfähigkeit des Gases, das nicht auf dem Silicagel adsorbiert war. Wir sehen, daß wirklich der Punkt (2) auf der Wasserstoffkurve liegt. (3) stimmt überein mit der Wärmeleitfähigkeit der Gase, welche vom Silicagel desorbiert sind, nachdem dieses wieder auf Zimmertemperatur gekommen ist. Nachdem diese

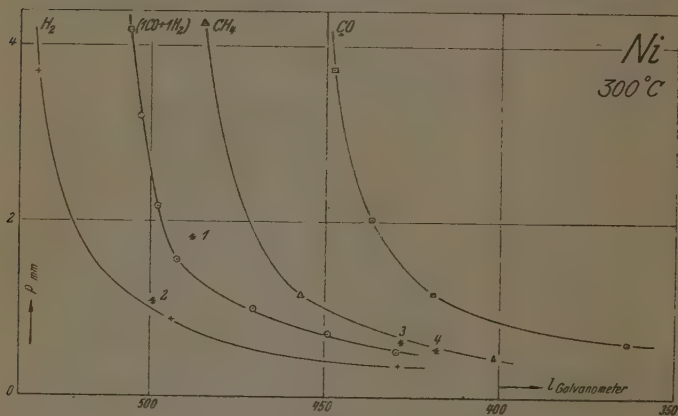


Abb. 11.

letzte Messung abgeschlossen ist, wird das kleine Gefäß abgekühlt mit flüssiger Luft. Wenn sich schwere Gase in der Endmischung befinden, beobachtet man eine ziemlich große Druckerniedrigung und ebenfalls eine Verschiebung parallel zu der l -Achse. In dem Beispiel 11 liegt (3) vollkommen auf der Methankurve und (4) bleibt auf dieser Kurve liegen.

Abb. 12 stellt einen anderen Fall dar, wobei sich hauptsächlich schwere Gase bilden. (1) liegt dann auch weiter rechts als die CO -Kurve. (2) liegt wieder auf der H_2 -Kurve. (5) stimmt überein mit der Wärmeleitfähigkeit des Restgases, welches auf dem Silicagel adsorbiert geblieben ist nach der Abkühlung bis -80°C und nachdem dieses Silicagel wieder auf Zimmertemperatur gebracht war. Diese

schweren Gase werden dann freigemacht, nachdem das Silicagel bis etwa 40°C erwärmt worden ist.

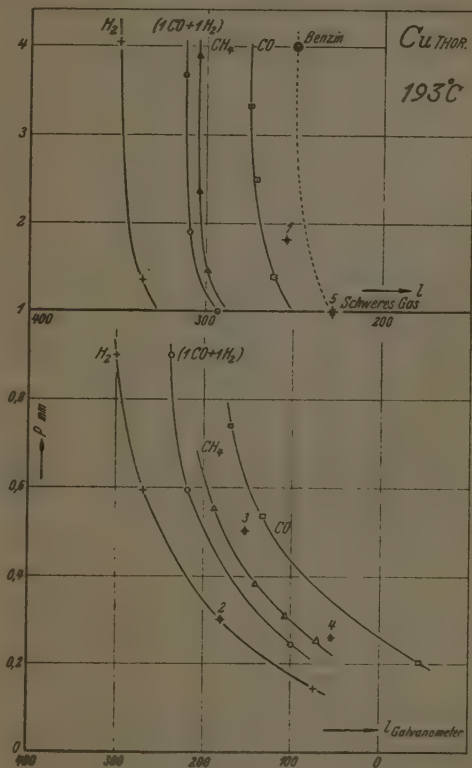


Abb. 12.

Die punktierte Kurve entspricht der Wärmeleitfähigkeit von technischem Benzin, von dem einige Tröpfchen in dem Gefäß F hinein gebracht waren. Wir sehen, daß (5) vollkommen auf dieser Kurve liegt.

Gleichartige Analysenoperationen wurden bei einer großen Anzahl von Temperaturen ausgeführt, und so konnte bestätigt werden, daß sich links und rechts von dem Methangebiet schwere Gase und Alkohole bilden.

§ 6. Bemerkungen.

1. Aus unseren Messungsergebnissen scheint es also möglich zu sein, die Eigenschaften eines Katalysators durch Adsorptionsmessungen zu erfassen. Man muß aber dazu bemerken, daß unsere Messungen ausgeführt worden sind erstens bei niedrigen Drucken und zweitens an einem physikalisch gut definierten Katalysator. Man kann sich dann auch die Frage stellen: wird das oben formulierte Gesetz auch stimmen bei höheren Drucken und z. B. an einem technischen Katalysator? Wir glauben es wohl. Aber Sicherheit haben wir darüber nicht. Dies werden wir durch weitere Untersuchungen, die schon angefangen worden sind, überprüfen.

2. Über die Promotoreigenschaften des Thoriums haben wir noch keine genauen Andeutungen. Wir meinen aber, daß diese Promotoreigenschaft mit der Elektronenemission der Metalle in Beziehung steht. Untersuchungen sind in diesem Sinn ebenfalls in Vorbereitung.

Wir konnten aber wohl feststellen, daß die Promotion für die Bildung der schweren Gase außerordentlich stark ist.

3. Im Laufe unserer Untersuchungen ist einmal durch ein Versehen vorgekommen, daß das Nickel bis etwa 750°C im Vakuum überhitzt worden war. Nach dieser Überhitzung war das Adsorptionsbild vollkommen verändert. Es gab noch Adsorption, aber die stöchiometrischen Temperaturen waren verschwunden.

Löwen (Belgien), Physikalisches Laboratorium.

Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren.

V. Die Lichtabsorption aliphatischer und aromatischer Azo- und Diazoverbindungen¹⁾.

Von

G. Kortüm.

(Mit 7 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 23. 7. 41.)

Die Möglichkeit, aus dem Vergleich der Absorptionsspektren verschiedener ähnlicher Stoffe die Beiträge der einzelnen elektromeren Grenzstrukturen zu den stationären Zuständen der Moleküle abzuschätzen, wird an aliphatischen und aromatischen Azo- und Diazoverbindungen und ihren Derivaten geprüft. Diese eignen sich hierfür besonders, weil sich ihre Spektren nach früheren Erfahrungen als besonders empfindlich gegen Konstitutionsänderungen erwiesen haben. Im einzelnen werden die Spektren folgender Stoffe in wässriger bzw. alkoholischer Lösung aufgenommen: Dimethylnitramid, Dimethylnitrosamin, Azomethan und sein Kation, Azobenzol und sein Kation, Azoxybenzol, *p*-Dimethylamino-azobenzol, *p*-*p'*-Bisdimethylamino-azobenzol, *p*-*p'*-Bisdimethylamino-azoxybenzol und ihre Kationen, Tetramethyltetrazen und sein Kation, Azodicarbonsäureanion, Diazo-methan, Diazoessigester und Diazosulfanilsäure. Lage und Intensität der Banden, soweit ihre Zuordnung möglich ist, führen zu Aussagen über den Beteiligungsgrad bestimmter Grenzformeln, die auch durch das chemische Verhalten der Moleküle, z. B. durch ihre Basizität, bestätigt werden.

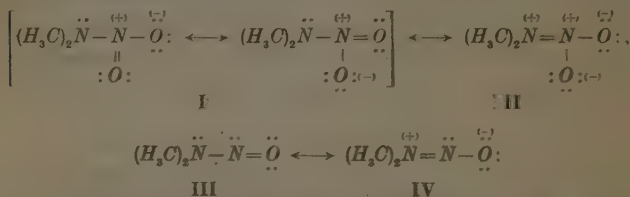
Die in der vorangehenden Arbeit untersuchten Spektren der untersalpetrigen Säure und ihrer Derivate führten zu dem Ergebnis, daß bei diesen Verbindungen keine echten Azoverbindungen vorliegen in dem Sinne, daß die verschiedenen elektromeren Grenzstrukturen in vergleichbarem Maße an den stationären Zuständen der Moleküle beteiligt sind, so daß eine Zuordnung der beobachteten Banden zu den „Chromophoren“ — $N=N$ — bzw. — $N=O$ nicht möglich ist. Diese Schlußweise beruhte auf der empirisch gefundenen Tatsache, daß sich die Absorption eines Moleküls mit mehreren Chromophoren um so mehr von dem Spektrum unterscheidet, das man durch einfache Überlagerung der lokalisierten Banden dieser

¹⁾ Vgl. I: G. KORTÜM, Z. physik. Chem. (B) 42 (1939) 39; II: (B) 43 (1939) 271; III: (B) 43 (1939) 418; IV: G. KORTÜM und B. FINCKH, Z. physik. Chem. (B) 48 (1940) 32.

Gruppen konstruieren kann, je stärker die Resonanz zwischen den verschiedenen Grenzstrukturen ist. Die Stärke der Resonanz hängt davon ab, wieweit diese Strukturen energetisch gleichberechtigt sind und welchen Beitrag sie zu den stationären Zuständen des Moleküls leisten. Von dem Gesichtspunkt aus, daß Absorptionsspektren etwas über den Beteiligungsgrad der verschiedenen Grenzstrukturen auszusagen vermögen, wurden weiterhin einige einfache Azo- und Diazoverbindungen untersucht, weil, wie schon früher festgestellt wurde¹⁾, das Spektrum solcher Verbindungen ungewöhnlich stark durch eingeführte Substituenten bzw. geringe Änderungen im Molekülbau beeinflusst werden kann.

Dimethylnitramid und Dimethylnitrosamin.

Ein besonders instruktives Beispiel für die Möglichkeiten, aus den Absorptionsspektren die Beiträge der einzelnen elektromeren Grenzstrukturen zu den stationären Zuständen der Moleküle abzuschätzen, bietet ein Vergleich des schon früher untersuchten Dimethylnitramids mit dem Dimethylnitrosamin. Die mesomeren Systeme der beiden Verbindungen lassen sich durch folgende Grenzformeln beschreiben:



Die Strukturen I und III bzw. II und IV unterscheiden sich lediglich dadurch, daß das freie Elektronenpaar am N-Atom des Nitrosamins im Nitramid durch Anlagerung eines O-Atoms festgelegt ist. Dies führt gewöhnlich zu einer starken Ultraviolettverschiebung der Absorption, wie sich aus dem Vergleich der Spektren von Methylnitrit und Nitromethan oder von salpetriger Säure und Salpetersäure ergibt²⁾, und wie es sich auch hier bestätigt (vgl. Abb. 1). Außerdem aber beobachtet man charakteristische Unterschiede in den beiden

¹⁾ A. HANTZSCH und J. LIFSCHITZ, Ber. dtsh. chem. Ges. 45 (1912) 3011.

²⁾ Vgl. G. KORTÜM, Z. Elektrochem. 47 (1941) 55.

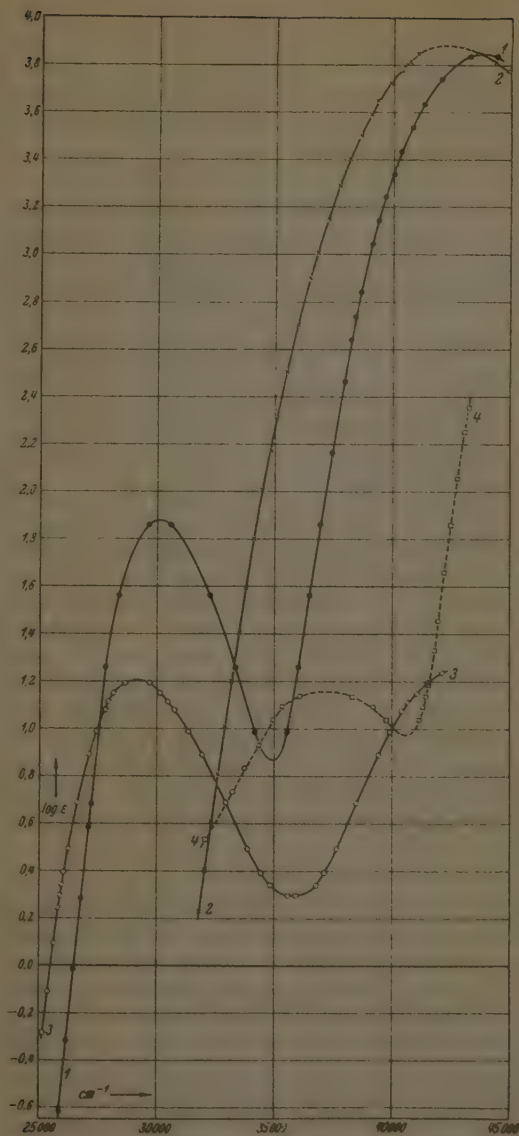


Abb. 1. 1. Dimethylnitrosamin in Wasser. 2. Dimethylnitramid in Wasser. 3. Azomethan in Wasser. 4. Nitromethan in Wasser.

Spektren insofern, als beim Dimethylnitrosamin eine neue Bande bei etwa 30000 cm^{-1} auftritt, deren Lage mit der „Azobande“ des Azomethans fast zusammenfällt.

Während bei der Nitroverbindung der Beitrag der Struktur II jedenfalls zum Grundzustand des Moleküls vernachlässigt werden kann, wie dies aus elektrostatischen Gründen (benachbarte positive Ladungen) wahrscheinlich ist, kann man beim Dimethylnitrosamin die polare Struktur IV als energetisch gleichberechtigt mit der Struktur III ansehen, da sie durch die große Elektronenaffinität des Sauerstoffes stabilisiert wird. Auf die Resonanz zwischen diesen beiden Strukturen muß auch die geringe Basizität des Nitrosamins zurückgeführt werden, da durch Anlagerung eines Protons an die Dimethylaminogruppe diese Resonanz vollständig unterbunden wird, wodurch das Ion energiereicher wird als das nichtionisierte Molekül. Die angenäherte Gleichberechtigung der Strukturen III und IV läßt ferner erwarten, daß analog wie etwa beim Benzol Grund- und erster Anregungszustand sich durch verschiedenartige Überlagerung dieser Strukturen ergeben¹⁾ und daß infolge dieses gleichartigen Ursprungs auch die Anregungsenergie vergleichsweise geringer ist als bei der Nitroverbindung, wie es den Beobachtungen entspricht. Aus dem Spektrum sollte man sogar schließen, daß der Beitrag der Struktur IV zu den stationären Zuständen des Moleküls größer ist als der Beitrag der Struktur III, weil eine so weitgehende Analogie mit dem Spektrum des Azomethans auftritt. Auch in Eisessiglösung bleibt das Spektrum in seiner Form völlig erhalten und wird lediglich etwa 500 cm^{-1} gegen Rot verschoben. Danach liegt im Dimethylnitrosamin jedenfalls eher eine Azoverbindung als eine Nitroverbindung vor, was auch durch das hohe Dipolmoment der Verbindung wahrscheinlich gemacht wird²⁾.

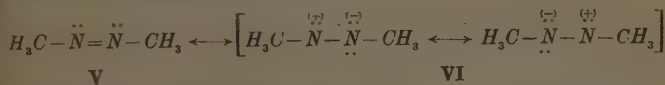
Azomethan.

Während man beim Dimethylnitrosamin annehmen kann, daß Grundzustand und angeregter Zustand durch verschiedenartige Überlagerung der beiden energetisch angenähert gleichberechtigten Grenzformeln III und IV zustande kommen, liegt beim Azomethan offenbar der Fall vor, daß sich der Grundzustand praktisch durch eine einzige Grenzformel V beschreiben läßt, da die sonst formulierbaren

¹⁾ Vgl. TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. **45** (1939) 548.
und J. R. PARTINGTON, J. chem. Soc. London **1933**, 1252.

²⁾ Vgl. E. G. COWLEY

Strukturen VI eine Bindung weniger besitzen und deshalb energetisch wesentlich ungünstiger sind:



Der erste angeregte Zustand wird dagegen auch unter Beteiligung der polaren Strukturen VI zustande kommen, deren Resonanz diesen Zu-

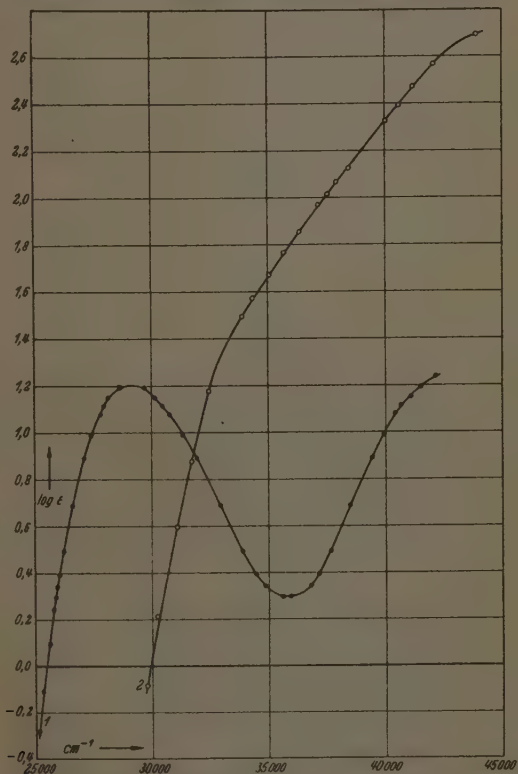
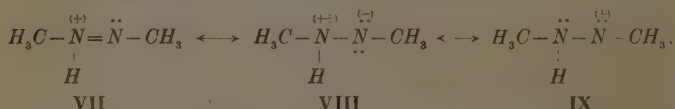


Abb. 2. 1. Azomethan in Wasser. 2. Azomethan in konz. H_2SO_4 .

stand soweit erniedrigt, daß die der Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungszustand entsprechende erste Absorptionsbande, verglichen etwa mit der Absorption des Äthylens, in das leicht zugängliche Ultraviolett rückt. Daß der erste Anregungszustand trotzdem bereits sehr labil ist, geht daraus hervor, daß Azomethan durch Einstrahlung von Licht im Bereich der ersten Bande photochemisch zerfällt¹⁾. Jedenfalls kann man die langwellige Bande als „lokalisierte“ Bande der $-\ddot{N}=\ddot{N}-$ -Doppelbindung auffassen, wobei auch eine Mitwirkung der freien Elektronenpaare der N -Atome anzunehmen ist.

Wird eines dieser freien Elektronenpaare durch Anlagerung eines Protons blockiert, was man wegen der schwachen Basizität der Azoverbindungen durch Lösen in konzentrierter Schwefelsäure erreichen kann, so sollte man die übliche Verschiebung des Spektrums gegen kurze Wellen beobachten. Dies ist tatsächlich der Fall, wie die Abb. 2 zeigt; die langwellige Bande wird um etwa 4000 cm^{-1} gegen Ultraviolett verschoben, während die kurzwellige Bande nicht wesentlich verschoben, aber außerordentlich stark erhöht wird. Für das Kation des Azomethans sind folgende elektromere Grenzstrukturen möglich:



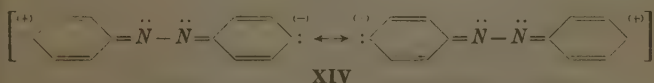
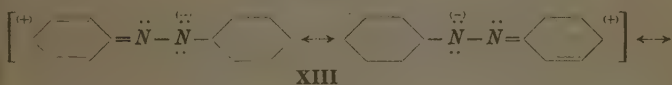
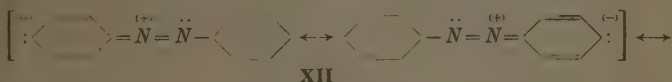
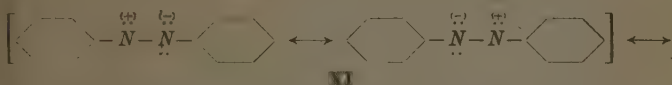
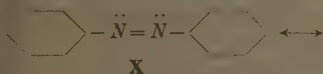
von denen VII wegen der großen Elektronenaffinität des Stickstoffes und der größeren Zahl von Bindungen die weitaus günstigere und deshalb analog wie beim Azomethan selbst jedenfalls für den Grundzustand allein ausschlaggebend ist. Durch die Anlagerung des Protons wird auch die Resonanz zwischen den Grenzformeln VI des Azomethans unterbunden, was in einer Erhöhung der Anregungsenergie und damit in einer UV-Verschiebung der längstwelligen Bande zum Ausdruck kommt.

Azobenzol und seine Derivate.

Besonderes Interesse verdient der Vergleich der Absorption des Azomethans mit derjenigen des Azobenzols und seines Kations. Beim Azobenzol entstehen wegen der Wechselwirkung der p -Elektronen der $-\ddot{N}=\ddot{N}-$ -Gruppe mit denen der Phenylkerne zahlreiche neue

¹⁾ G. S. FORBES, L. J. HEIDT und D. V. SICKMAN, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1935.

Resonanzmöglichkeiten, die sich z. B. durch die folgenden elektromeren Grenzformeln ausdrücken lassen:



X und XI entsprechen den analogen Grenzstrukturen V und VI des Azomethans, die Strukturen XII, XIII und XIV kennzeichnen neben vielen andren möglichen die Beteiligung der Phenylgruppen am *p*-Elektronensystem des ganzen Moleküls. Die Resonanz zwischen diesen zahlreichen Grenzformeln erklärt die große Stabilität (Energieerniedrigung) des Azobenzols gegenüber dem instabilen explosiven Azomethan. Von diesen Strukturen sind die Grenzformeln XII energetisch begünstigt, da sie dieselbe Anzahl Bindungen besitzen, wie die unpolare Struktur X, während alle übrigen Strukturen eine Bindung weniger haben und deshalb energetisch ungünstiger sind.

Die Absorptionskurve des Azobenzols (vgl. Abb. 3) zeigt, daß die „lokalisierte Azobande“ des Azomethans wieder auftritt, daß man also auch hier trotz der Konjugation des ganzen *p*-Elektronensystems nicht von einer Anregung dieses Systems als Ganzem sprechen kann, sondern daß die Lokalisierung der Anregung innerhalb bestimmter chromophorer Gruppen offenbar erhalten bleibt, wie dies früher z. B. beim Nitrosobenzol hervorgehoben wurde¹⁾. Daraus kann man wieder schließen, daß jedenfalls für den Grundzustand die Grenzstruktur X

¹⁾ G. KORTÜM, Z. Elektrochem. 47 (1941) 55.

die ausschlaggebende Rolle spielt. Die Vergrößerung des *p*-Elektronensystems und die Beteiligung zahlreicher neuer Grenzformeln, die vor allem zu den angeregten Zuständen des Moleküls beitragen, verursacht die Rotverschiebung der längstwelligsten Bande von 29000 cm^{-1} beim Azomethan auf 22750 cm^{-1} beim Azobenzol, wie dies ja von den Polyenen her bekannt ist¹⁾. Der Beitrag dieser polaren Strukturen kommt außer in der Rotverschiebung der Azobande auch darin zum Ausdruck, daß ihre Intensität auf etwa das 20fache erhöht wird, daß also bei der Anregung Ladungsverschiebungen auftreten, die auf eine stärkere Beteiligung der polaren Grenzstrukturen am angeregten Zustand zurückzuführen sind und das höhere Übergangsmoment bedingen. Die Zuordnung der übrigen Banden ist wegen der Überlagerung der Benzolbande mit der zweiten Azobande nicht sicher, aber auch hier findet eine beträchtliche Intensitätserhöhung des ganzen Spektrums statt, was ebenfalls auf die Beteiligung der zwitterionischen Strukturen an den angeregten Zuständen des Moleküls zurückzuführen ist.

Löst man das Azobenzol in konzentrierter Schwefelsäure, so zeigt die Veränderung des Spektrums einen charakteristischen Unterschied gegenüber den Beobachtungen beim Azomethan (vgl. Abb. 3). Bei der Ionisierung des Azobenzols tritt praktisch keine Ultraviolettverschiebung des Spektrums auf, wie beim Azomethan (die geringe Verschiebung um etwa 500 cm^{-1} läßt sich ebensogut als reiner Lösungsmittelleffekt deuten), dagegen erfährt die „Azobande“ anscheinend eine Intensitätserhöhung um den Faktor 100, während umgekehrt die zweite Bande etwa zehnmal niedriger ist als beim unionisierten Molekül, und die dritte Bande sich bezüglich Lage und Intensität nur wenig ändert. Man könnte daher annehmen, daß die von früheren Beobachtern hervorgehobene völlige Verschiedenheit der Spektren von Azobenzol in indifferenten Lösungsmitteln einerseits und H_2SO_4 andererseits ausschließlich auf der ungewöhnlich großen Verschiebung der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen Banden beruht. Diese Annahme widerspricht aber einerseits der Beobachtung, daß beim Azoxybenzol, in welchem ein freies Elektronenpaar der Azogruppe durch ein *O*-Atom festgelegt ist, tatsächlich wieder die auch beim Azomethan beobachtete starke Ultraviolettverschiebung des Spektrums

¹⁾ Vgl. TH. FÖRSTER, Z. Elektrochem. 47 (1941) 52. Auch aus diesem Beispiel geht hervor, daß zwischen der Stabilität (Resonanzenergie) und der Leichtigkeit der Anregung eines Moleküls kein direkter Zusammenhang besteht.

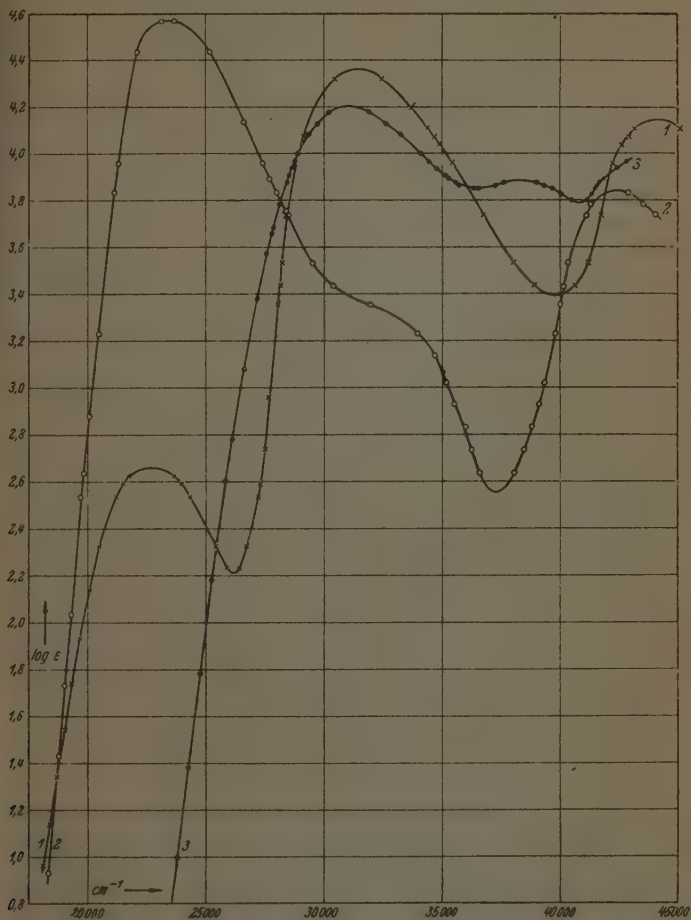


Abb. 3. 1. Azobenzol in 96% igem Äthanol. 2. Azobenzol in konz. H_2SO_4 . 3. Azoxybenzol in 96% igem Äthanol.

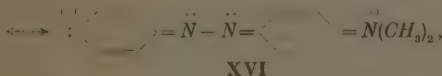
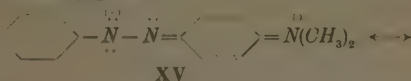
um 8000 cm^{-1} eintritt (vgl. Abb. 3), und zweitens den Überlegungen, die sich über die Resonanzstrukturen des Azobenzolkations anstellen lassen.

Die Anlagerung eines Protons an eines der freien Elektronenpaare der *N*-Atome in den Grenzformeln **X** bzw. **XI** führt zu einem mesomeren System, das dem des Azomethankations **VII** \longleftrightarrow **VIII** \longleftrightarrow **IX** völlig analog ist. Bezüglich der Wechselwirkung mit den Phenylkernen unterscheidet es sich aber von dem unionisierten Azobenzol charakteristisch dadurch, daß die Grenzstrukturen **XII** ausfallen, weil durch die Anlagerung des Protons benachbarte positive Ladungen an den beiden *N*-Atomen auftreten würden, welche diese Strukturen energetisch ungünstig machen. Dasselbe gilt natürlich auch für die hier nicht angegebenen Strukturen, bei denen die negative Ladung nicht am *p*-ständigen, sondern an einem der *o*-ständigen *C*-Atome sitzt, so daß für das Azobenzolkation nur Grenzformeln in Analogie zu **XIII** und **XIV** möglich sind, die eine Beteiligung der Phenylkerne am Gesamt-*p*-Elektronensystem des Ions zum Ausdruck bringen. Auch diese Abnahme der Zahl der möglichen Grenzformeln ließe eigentlich eine Ultraviolettverschiebung des Spektrums erwarten. Daß eine solche tatsächlich nicht beobachtet wird, kann man in Analogie zu den früher angestellten Überlegungen¹⁾ auf eine stärkere Beteiligung der polaren Grenzstrukturen am Grundzustand und an den angeregten Zuständen des Ions zurückführen, deren größerer Beitrag auch die starken Intensitätsverschiebungen verständlich machen würde. Wenn aber die Ionisierung die Strukturen **XIII** und **XIV** energetisch so sehr begünstigt, daß sie auch zum Grundzustand des Ions schon merklich beitragen, so kann die längstwellige Bande des Azobenzolkations nicht mehr als eigentliche „Azobande“ bezeichnet werden bzw. in der --N=N-- -Doppelbindung lokalisiert sein.

Diese Schlußweise wird nun dadurch erhärtet, daß das Spektrum des unionisierten *p*-Dimethylamino-azobenzols (Dimethylgelb) und des entsprechenden *p,p'*-Bis-dimethylamino-azobenzols (Tetramethylgelb) eine überraschend große Analogie zum Spektrum nicht des Azobenzols selbst, sondern des Azobenzolkations zeigt (vgl. Abb. 4 und 5). Auch hier liegt offenbar keine typische „Azobande“ vor, durch die Einführung der Dimethylaminogruppe werden vielmehr ebenfalls die-

¹⁾ G. KORTÜM, Z. Elektrochem. a. a. O.

jenigen Grenzformeln energetisch begünstigt, die am endständigen C-Atom eine positive Ladung tragen, also zwitterionische Strukturen wie im Fall des Dimethylgelbs



die den Strukturen XIII und XIV entsprechen, dagegen zu den stationären Zuständen und insbesondere auch bereits zum Grund-

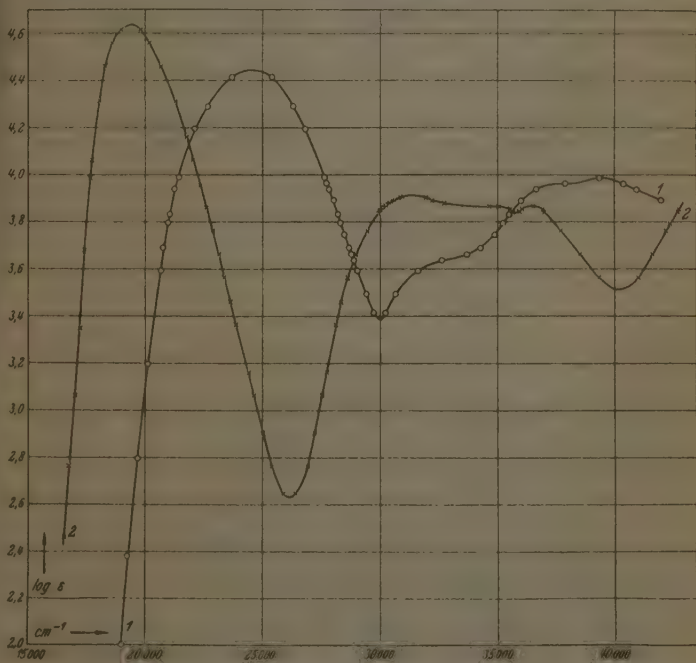
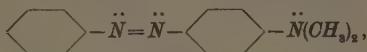


Abb. 4. 1. *p*-Dimethylamino-azobenzol in 96% igem Äthanol. 2. *p*-Dimethylamino-azobenzol in 2 norm. HCl.

zustand der Moleküle wesentlich höhere Beiträge leisten, als beim Azobenzol. Dies folgt schon daraus, daß diese Strukturen die gleiche Anzahl Bindungen enthalten wie die übliche Formulierung



XVII

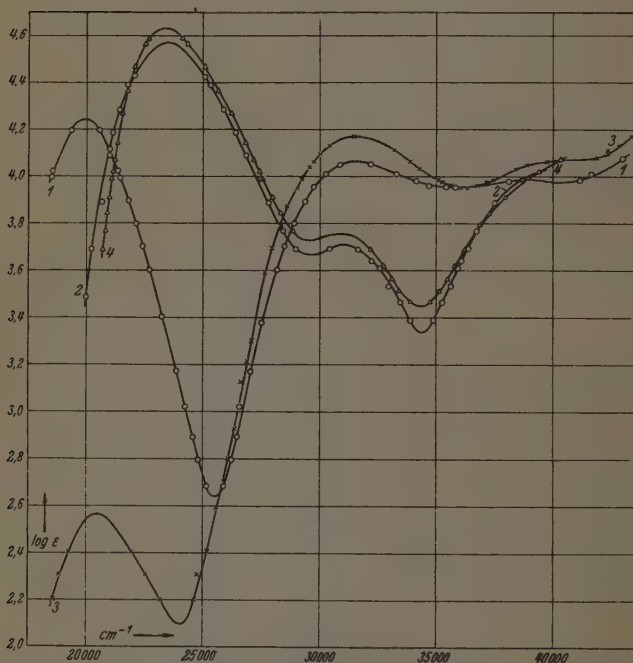


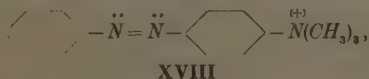
Abb. 5. 1. *p, p'*-Bis-Dimethylamino-azobenzol in 2 norm. *HCl*. 2. *p, p'*-Bis-Dimethylamino-azobenzol in 96% igem Äthanol. 3. *p, p'*-Bis-Dimethylamino-azoxybenzol in 2 norm. *HCl*. 4. *p, p'*-Bis-Dimethylamino-azoxybenzol in 96% igem Äthanol.

während die analogen Grenzformeln XIII und XIV eine Bindung weniger besitzen als die übliche Formel X des Azobenzols und daher entsprechend ungünstig sind. Auch die Azoxyverbindung des Tetramethylgelbs absorbiert fast identisch wie das Tetramethylgelb selbst

(vgl. Abb. 5), hier tritt also nicht mehr die starke Ultraviolettverschiebung des Spektrums auf, wie beim Azobenzol, wenn man ein freies Elektronenpaar der Azogruppe durch das O-Atom festlegt.

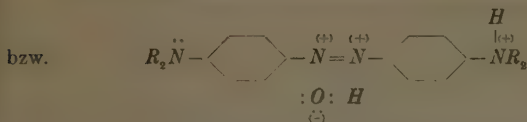
Von den Strukturen XV und XVI wird ferner wegen der höheren Elektronenaffinität des Stickstoffes die Struktur XV stärker begünstigt sein, so daß Grund- und erster Anregungszustand des Dimethylgelbs im wesentlichen durch verschiedenartige Überlagerung der beiden Grenzstrukturen XV und XVII zustande kommen dürften. Möglicherweise hängt damit auch die Beobachtung zusammen, daß beim Dimethylgelb die dritte Bande eine Struktur zeigt, wie dies gewöhnlich dann beobachtet wird, wenn eine Phenylgruppe nicht an dem konjugierten *p*-Elektronensystem beteiligt ist und als getrennter „Chromophor“ wirkt¹⁾. Beim Tetramethylgelb, bei welchem beide Phenylgruppen an der Resonanz beteiligt sind, wird jedenfalls diese Struktur nicht mehr gefunden.

Dimethylgelb und Tetramethylgelb bilden, wie schon von HANTZSCH²⁾ gefunden wurde, zwei Reihen von Salzen, von denen die gelben praktisch identische Absorption zeigen, wie das Azobenzol selbst, während die violetten ein stark gegen lange Wellen verschobenes Spektrum aufweisen (vgl. Abb. 4 und 5). Möglicherweise besteht zwischen den beiden Ionen in wässriger Lösung ein Gleichgewicht, das jedoch stark zugunsten der violetten Form verschoben ist. Die gelben Ionen entsprechen dem Chlormethylat



in welchem die Ammoniumgruppe auf das Spektrum praktisch keinen Einfluß ausübt, wie dies ja vom einfachsten Fall des Benzols bzw. Aniliniumions her bekannt ist (vgl. I). Die Tatsache, daß beim Lösen des Dimethyl- bzw. Tetramethylgelbs in verdünnten Säuren sich vorwiegend die violetten Salze bilden, bestätigt die aus den bisher angestellten Überlegungen gewonnene Auffassung, daß bereits der Grundzustand dieser Moleküle sich nicht mehr vorwiegend durch die Grenzformel XVII und ihr Analogon beim Tetramethylgelb beschreiben läßt, da in diesem Fall die endständige $-\text{NR}_2$ -Gruppe wegen ihrer

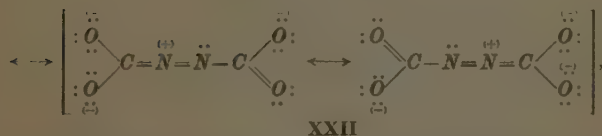
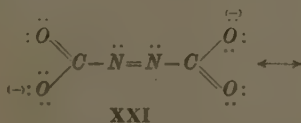
¹⁾ Vgl. die Spektren des Phenylnitromethans und Phenylnitroäthans. G. KORTUM, II. ²⁾ Vgl. A. HANTZSCH und A. BURAWOY, Ber. dtsh. chem. Ges. 63 (1930) 1760 und die dort angegebene frühere Literatur.



wegen der benachbarten Ladungen gleichen Vorzeichens keinen Beitrag mehr zu den stationären Zuständen des Ions liefern. Es finden deshalb bei der Anregung keine größeren Ladungsverschiebungen statt, so daß die Übergangswahrscheinlichkeit entsprechend geringer ist.

Azodikarbonsäure-Anion und Tetramethyltetrazen.

Während sich die Veränderungen in den Spektren des Azobenzols bzw. seines Kations und ihrer Derivate auf die dargelegte Weise qualitativ verständlich machen lassen, treten Schwierigkeiten auf, sobald man die Methylgruppen des Azomethans durch andere Gruppen ersetzt. Darauf wurde schon früher¹⁾ bei der Untersuchung der Absorption der untersalpetrigen Säure hingewiesen. Diese Schwierigkeiten gehen besonders deutlich aus Abb. 6 hervor, in welcher neben der Absorptionskurve des Azomethans diejenigen des Azodicarbonsäureanions und des Tetramethyltetrazens sowie seines Kations wiedergegeben sind. Das Azodicarbonsäureion läßt sich durch folgende Grenzformeln beschreiben:



zu denen noch die Mesomerie innerhalb der Carboxylgruppe selbst hinzukommt. Aus der Tatsache, daß die „Azobande“ des Azomethans erhalten bleibt und nur um etwa 4000 cm^{-1} nach langen Wellen verschoben wird, kann man schließen, daß auch in diesem Fall die

¹⁾ Vgl. IV.

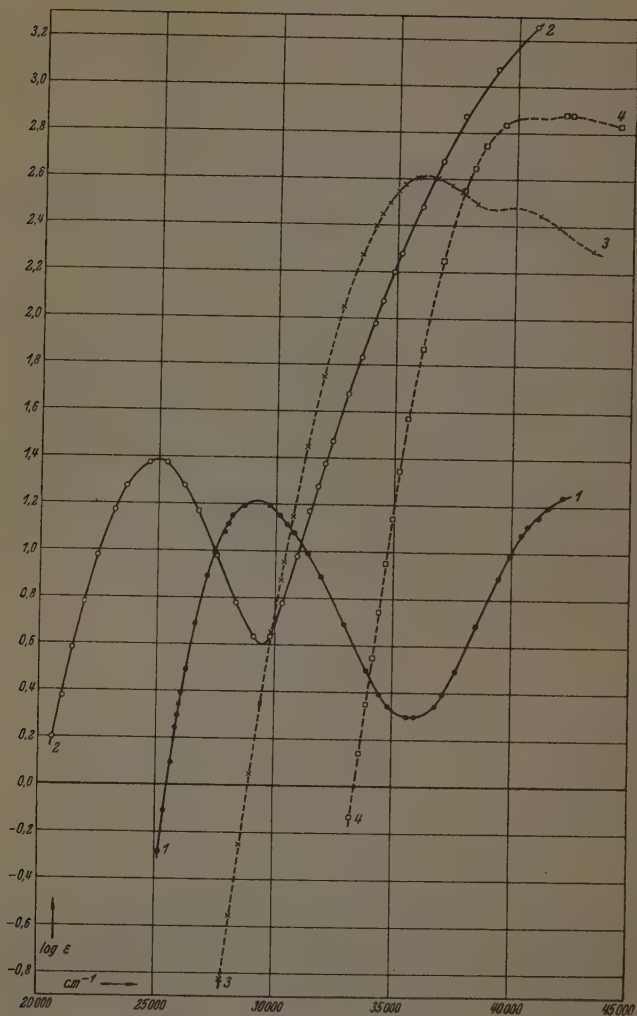
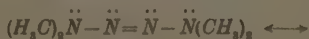


Abb. 6. 1. Azomethan in Wasser. 2. Azodicarbonsaures Kalium in norm. KOH . 3. Tetramethyltetrazen in 10^{-8} norm. NaOH . 4. Tetramethyltetrazen in 10^{-1} norm. HCl .

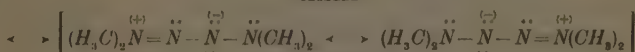
Struktur XXI den ausschlaggebenden Beitrag zum Grundzustand des Ions leistet. Die Rotverschiebung der Azobande ergibt sich aus der gegenüber den Grenzformeln VI stärkeren Beteiligung der polaren Strukturen XXII am angeregten Zustand des Ions und der dadurch bedingten Energieerniedrigung dieses Zustandes. Die zweite Absorptionsbande wird wie im Fall des Azomethankations stark erhöht.

Ein völlig anderes Verhalten zeigt das Tetramethyltetrazen. Analog wie bei der untersulpetrigen Säure wird hier die längstwellige Bande gegenüber dem Azomethan um 7000 cm^{-1} gegen kurze Wellen verschoben und beide Banden werden stark erhöht. In saurer Lösung erfährt schließlich das Spektrum eine weitere Verschiebung nach kurzen Wellen um etwa 4500 cm^{-1} und liegt bereits im äußersten Ultraviolett. Die Dimethylaminogruppe wirkt also ebensowenig wie die OH-Gruppe in der untersulpetrigen Säure als „Auxochrom“ im üblichen Sinne, wenn man die Azogruppe als „Chromophor“ des Moleküls auffaßt.

In dem mesomeren System



XXIII



XXIV

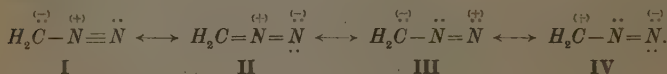
ist demnach der Beteiligungsgrad der Grenzformel XXIII auch für den Grundzustand nicht mehr allein ausschlaggebend, und die Resonanz mit den polaren Strukturen führt offenbar in gleicher Weise zu einer Ultraviolettverschiebung des Spektrums infolge Erniedrigung des Grundzustandes gegenüber dem Azomethan, wie dies etwa bei der Carboxylgruppe gegenüber der Ketogruppe oder bei der Nitrogruppe gegenüber der Nitrosogruppe der Fall ist¹⁾. Der starke Einfluß der freien Elektronenpaare an den eingeführten Dimethylaminogruppen kommt in der auch hier beobachteten weiteren Ultraviolettverschiebung der längstwelligen Bande zum Ausdruck, wenn man eines dieser Elektronenpaare durch ein angelagertes Proton festlegt. Man sollte erwarten, daß im zweiwertigen Kation mit zwei Ammoniumgruppen die Absorption erneut gegen Rot rückt, weil in diesem Fall wieder wie beim Azomethan die „Azogruppierung“ als alleinige starre

¹⁾ Vgl. III.

Grenzformel des Grundzustandes betrachtet werden kann. Leider ist die erste Dissoziationskonstante des zweiwertigen Kations so groß, daß es nur in sehr starken Mineralsäuren existenzfähig ist, in welchen aber rasche Zersetzung des Ions eintritt. In 70%iger $HClO_4$ oder konzentrierter H_2SO_4 löst sich Tetramethyltetrazen tatsächlich mit gelber Farbe, woraus man auf eine Absorption ähnlich der des Azomethans schließen kann, die Lösung entfärbt sich jedoch innerhalb weniger Sekunden unter N_2 -Entwicklung.

Diazoverbindungen.

Auch bei Diazoverbindungen tritt eine der „Azobande“ analoge langwellige Absorptionsbande auf, deren Maximum bei dem einfachsten Vertreter der Diazoverbindungen, dem Diazomethan, bereits im Sichtbaren liegt (24000 cm^{-1}) gegenüber dem Maximum der Azobande also um etwa 5000 cm^{-1} gegen lange Wellen verschoben ist (vgl. Abb. 7)¹⁾. Die Lage der zweiten kurzwelligen, im Gegensatz zum Azomethan sehr intensiven Bande konnte nicht mehr erfaßt werden. Für das Diazomethan lassen sich folgende Grenzformeln aufstellen:



Die Strukturen III und IV besitzen eine Bindung weniger als I und II, sie sind deshalb energetisch ungünstig und leisten zum Grundzustand und vermutlich auch zum ersten angeregten Zustand keinen nennenswerten Beitrag. Dagegen müssen die Strukturen I und II am Grundzustand in vergleichbarem Maße beteiligt sein, da sonst die Verbindung ein wesentlich höheres Dipolmoment besitzen müßte als tatsächlich beobachtet wurde²⁾. Dieser Schluß wird auch durch die gemessenen Atomabstände bestätigt³⁾. Der gemeinsame Ursprung von Grund- und erstem Anregungszustand infolge verschiedenartiger Überlagerung der beiden Grenzstrukturen I und II dürfte auch hier der Grund für die leichte Anregbarkeit sein. Die hohe Intensität der

¹⁾ Diese beträchtliche Rotverschiebung beruht nicht allein auf einem Lösungsmittelleffekt, denn auch die Methanolösung von Diazomethan ist kräftig gelb. Wegen ihrer größeren Zersetzlichkeit wurde aber vorgezogen, die ätherische Lösung für die Aufnahme des Spektrums zu verwenden.

²⁾ N. V. SIDGWICK, W. THOMAS und L. E. SULTON, J. chem. Soc. London **1933**, 406.

³⁾ H. BOERSCH, Mh. Chem. **65** (1935) 31.

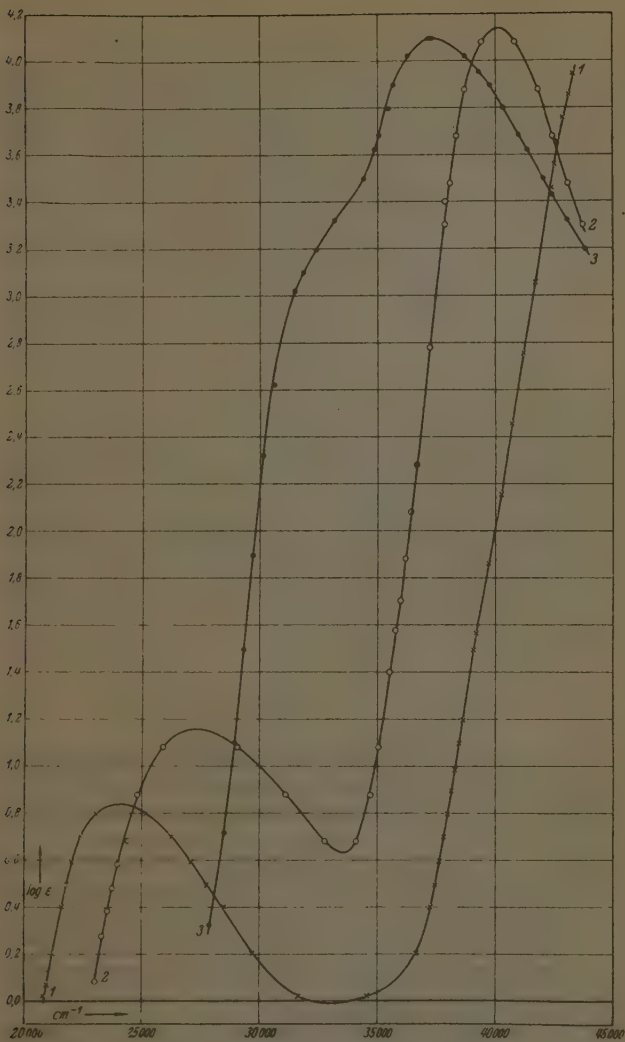
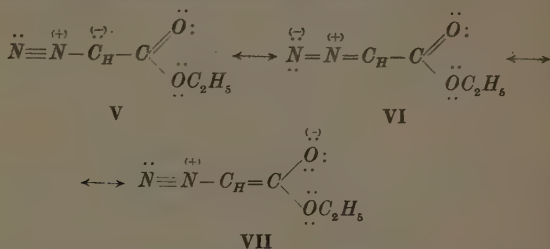


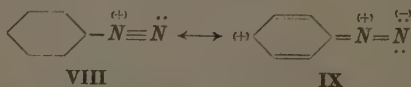
Abb. 7. 1. Diazomethan in Diäthyläther. 2. Diazoessigsäureäthylester in Wasser. 3. Diazosulfanilsäure in Wasser.

kurzwelligen Bande legt die Vermutung nahe, daß an den höheren Anregungszuständen auch die Grenzformeln III und IV beteiligt sind.

Im Diazoessigester gehört auch die Carboxylgruppe zu dem gemeinsamen *p*-Elektronensystem des Moleküls:



Auch in diesem Fall führt die Resonanz mit der Grenzformel VII nicht zu einer Rot- sondern zu einer Ultraviolettverschiebung der „Diazobande“, während umgekehrt die kurzwellige Bande in das leicht zugängliche Spektralgebiet rückt. Noch wesentlich stärker wird diese Ultraviolettverschiebung der längstwelligen Bande bei aromatischen Diazoverbindungen, während gleichzeitig die Bande stark erhöht wird (vgl. Abb. 7). In dem mesomeren System z. B. des Benzoldiazoniumkations



ist die Grenzstruktur VIII wegen der größeren Zahl unpolarer Bindungen energetisch begünstigt und wird deshalb hauptsächlich zum Grundzustand des Ions beitragen. Hierdurch unterscheidet sich das Ion von dem mesomeren System I \longleftrightarrow II des Diazomethans, bei welchem, wie erwähnt, beide Grenzformeln an den beiden stationären Zuständen des Moleküls in vergleichbarem Maße beteiligt sein müssen. Man kann darauf auch die beobachtete Erhöhung der Anregungsenergie zurückführen, ein Versuch zur näheren Deutung der Zusammenhänge zwischen participationsgrad der verschiedenen elektromeren Grenzstrukturen und den beobachteten Spektren bedarf in diesem Fall jedenfalls weiterer Messungen.

Alle untersuchten Substanzen wurden vor ihrer Aufnahme durch mehrfaches Umkristallisieren bzw. wiederholte Destillation sorgfältig

gereinigt. An selteneren Präparaten wurden hergestellt: *p,p'*-Bis-Dimethylamino-azobenzol nach FISCHER und WACKER¹⁾, *p,p'*-Bis-Dimethylamino-azoxybenzol nach HANTZSCH und LEHMANN²⁾, Tetramethyltetrazen nach E. FISCHER³⁾, Azodicarbonsaures Kalium nach THIELE⁴⁾, Diazomethan nach ARNDT und AMENDE⁵⁾; die gewonnene ätherische Diazomethanlösung wurde unter Durchleiten von trockenem Stickstoff am Rückflußkühler erwärmt und das übergetriebene Diazomethan in reinem Äther aufgefangen. Zur Aufnahme der Spektren diente der große Quarzspektrograph von FUESS, als Lichtquelle die H_2 -Lampe bzw. eine Wolframpunktlampe, als Verfahren die POOLSche Sektormethode⁶⁾.

¹⁾ O. FISCHER und L. WACKER, Ber. dtsh. chem. Ges. 21 (1888) 2612.

²⁾ A. HANTZSCH und M. LEHMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 35 (1902) 905.

³⁾ E. FISCHER, Liebigs Ann. Chem. 199 (1879) 319. ⁴⁾ J. THIELE, Liebigs

Ann. Chem. 271 (1892) 127. ⁵⁾ F. ARNDT und J. AMENDE, Z. angew. Ch. 43

(1930) 444. ⁶⁾ H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, Z. Elektrochem. 42

(1936) 628.

Tübingen, Physikalisch-Chemische Abteilung des chemischen Instituts
der Universität.

Über die Wirkung von Substituenten an olefinischen Kohlenstoffatomen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen und Divinylen.

(Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. 5.)

Von

Eduard Hertel und Kurt Alfred Hoffmann¹⁾.

(Mit 18 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 4. 7. 41.)

1. Die hohen Werte für die Dipolmomente von Benzalmalonitril 5·4 *D*, *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril 8·4 *D*, Cinnamalmalonitril 5·6 *D*, *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril 9·35 *D* lassen darauf schließen, daß die Substituenten eine starke Veränderung in der elektrostatischen Ladungsverteilung innerhalb der Vinylen- und Divinylengruppe hervorrufen. Die durch die Deformation hervorgerufene Polarität der Divinylengruppe erreicht in *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril den Wert von 4 *D*.

2. Die Basizität substituierter *p*-Dimethylamino-benzal- und *p*-Dimethylamino-cinnamalderivate läßt erkennen, daß sich die induktive Wirkung β bzw. δ -ständiger Substituenten durch das Doppelbindungssystem fortpflanzt und durch den Phenylkern auf die Aminogruppe überträgt. Während das *p'*-Nitro-*p*-dimethylaminostilben eine Base von der Stärke des *p*-Dimethylanilins ist, ist das *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril eine extrem schwache Base — schwächer als *p*-Cyan-dimethylanilin und *p*-Nitrodimehtylanilin.

3. Die induktive Wirkung zweier endständiger Cyangruppen durch die Butadienogruppe auf die Dimethylaminogruppe ist wesentlich schwächer als ihre Wirkung durch die Äthylengruppe.

4. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Addition von Methyljodid an die Dimethylaminoderivate der Benzal- und Cinnamalkörper ändern sich symbath mit der Basizität der betreffenden Stoffe. Der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist innerhalb der Grenzen der vorliegenden Untersuchung nahezu eine lineare Funktion des die Basizität „charakterisierenden p_H -Wertes“.

5. Die Diskussion der Absorptionsspektren von Derivaten, die die Vinylen- und die Divinylengruppe als Chromophore erhalten, ergibt, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen der Polarität, der Konduktivität und der Lage des Absorptionsgebietes der chromophoren Gruppe besteht. Die Lage des Absorptionsgebietes β -substituierter Styrollderivate ist praktisch unabhängig vom Wechsel der Substituenten, führt man hingegen in para-Stellung eine Dimethylaminogruppe ein, so wird der Chromophor „empfindlich“ gegenüber der Einwirkung β -ständiger Substituenten. Die Divinylengruppe zeigt auch das Vorhandensein einer para-

¹⁾ D 86.

ständigen Dimethylaminogruppe eine gewisse Empfindlichkeit gegenüber δ -ständigen Substituenten.

6. Die Divinylengruppe erweist sich als ein einheitlicher tetraatomarer Chromophor, der ebenso wie die biatomare Vinylengruppe mit der polyatomaren Phenylgruppe nicht zu einem einheitlichen Chromophor verschmilzt.

7. Durch die Absorption von Licht seitens der Vinylengruppe wird deren induktive Wirksamkeit nicht wesentlich geändert.

8. Die Wirkung des Lösungsmittels auf die Lage des für die Divinylengruppe charakteristischen Absorptionsgebietes wird weniger der Wirkung des Lösungsmittels als Dielektrikum, als vielmehr der Wirkung von Nebenvalenzkräften, die von den Lösungsmittelmolekülen ausgehen, zuzuschreiben sein.

E. HERTEL und H. LÜHRMANN¹⁾ haben gezeigt, daß die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen und Divinylen, die mit endständigen Phenylkernen verbunden sind (Stilben und Diphenylbutadien), durch para-ständige Substituenten charakteristische Änderungen erleiden, die in einer Verschiebung der Absorptionsgebiete und einer Verlagerung in der elektrostatischen Ladungsverteilung ihren Ausdruck finden. Trotz der erheblichen chromolatorischen und elektrolatorischen Wirkung, die eine para-ständige Nitrogruppe in *p*-Dimethylaminostilben und im para-Dimethylaminodiphenylbutadien hervorruft, war die durch die para-ständige Nitrogruppe bewirkte Änderung der Reaktionsfähigkeit der para-ständigen Dimethylaminogruppe außerordentlich gering.

Es war nun von Interesse, zu ermitteln, in welcher Weise Substituenten, die an einem Kohlenstoffatom der Vinylen- bzw. Divinylengruppe selbst eingeführt wurden, auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften dieser Gruppe einwirkten. Insbesondere war zu prüfen, ob zwischen der Verschiebung der elektrostatischen Ladungsverteilung und der Verschiebung der Absorptionsgebiete ein einfacher Zusammenhang besteht und ob die Weiterleitung induktiver Wirkungen von Substituenten bei Substitution an olefinischen Kohlenstoffatomen größer ist als bei Substitution an aromatischen Kohlenstoffatomen.

Für die Theorie der olefinischen Doppelbindungen und der konjugierten Doppelbindung ist es von größter Wichtigkeit, Kenntnis darüber zu gewinnen, ob die Fähigkeit zur Weiterleitung induktiver Wirkungen (Konduktivität), die Fähigkeit, das Absorptionsspektrum zu ändern (Chromovariabilität), und die Fähigkeit, eine Änderung in der Verteilung der elektrostatischen Ladungen zu erleiden (Elektro-

¹⁾ E. HERTEL und H. LÜHRMANN, Z. physik. Chem. (B) 44 (1939) 261.

variabilität) in so engem Zusammenhang miteinander stehen, daß die Wirkung von Substituenten symbath gehende Änderungen der genannten Eigenschaften zur Folge haben, unabhängig von Art und Stellung der Substituenten.

Es wäre ja naheliegend, anzunehmen, daß die Wirkung eines Substituenten, ob sie nun direkt auf ein Kohlenstoffatom der ungesättigten Gruppe oder indirekt über einen Phenylkern erfolgt, zunächst darin bestände, die Beanspruchung der Valenzelektronen zu ändern, und daß die Änderung der Konduktivität, der elektrostatischen Ladungsverteilung und die Lage der Absorptionsgebiete nur eine Folge der Veränderung in der Beanspruchung der Valenzelektronen sei. In diesem Falle wäre ein Symbathgehen der Änderungen der genannten Eigenschaften zu erwarten.

Demgegenüber besteht aber auch die Möglichkeit, daß durch Substituenten in den chromophoren Gruppen Störungen hervorgerufen werden, die sich nach Stellung und Art des Substituenten ganz verschieden auf die genannten Eigenschaften der chromophoren Gruppen auswirken.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten auf Grund exakter Messungen experimentell zu entscheiden, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Die Untersuchungen nahmen ihren Ausgangspunkt vom Stilben bzw. Diphenylbutadien. Zur Prüfung der konduktiven Eigenschaften der ungesättigten Gruppen wurde in der para-Stellung eines Benzolkernes eine Dimethylaminogruppe eingeführt, deren Basizität nach dem Verfahren von E. HERTEL und J. DRESSEL¹⁾ gemessen wurde und deren Reaktionsfähigkeit durch das elektrometrische Verfolgen des Reaktionsverlaufes der Anlagerung von Jodmethyl in Aceton ermittelt wurde. Zur elektrometrischen Titration wurde eine automatisch arbeitende Apparatur entwickelt, die in einer späteren Arbeit ausführlich beschrieben wird. Als Variatoren wurden die Cyangruppen und die Nitrogruppen verwandt. Sie wurden teilweise an Stelle des zweiten Benzolkernes, teilweise an Stelle des endständigen Wasserstoffatoms, endlich auch an Stelle des Wasserstoffatoms und des Benzolkernes eingeführt.

Über die elektrische Ladungsverteilung gab die Messung der Dipolmomente Auskunft: Die Dipolmomente wurden mit Hilfe einer

¹⁾ E. HERTEL und J. DRESSEL, Z. physik. Chem. (B) 29 (1935) 178.

Apparatur ermittelt, die nach dem Schwingungs-Überlagerungsprinzip arbeitet.

Die Absorptionsspektren wurden in alkoholischer Lösung mit dem großen Spektrographen für Chemiker von Zeiß gemessen. In einigen Fällen wurde das Lösungsmittel variiert. Die Ultraviolett-spektren wurden mit Wolframfunken, Cornuprisma auf Agfa-Normalplatten aufgenommen, die Spektren im Sichtbaren mit Wolframpunktlichtlampe auf Agfa-Isochromplatten. Die Eichspektren wurden mit Hilfe des rotierenden Sektors aufgenommen, die Auswertung erfolgte mit Hilfe des Spektrenprojektors von Zeiß.

1. Wirkung von Substituenten auf die elektrische Ladungsverteilung innerhalb ungesättigter Gruppen.

Stilben hat das Dipolmoment Null, sein Molekül ist also elektro-symmetrisch. Dimethylaminostilben hat das Dipolmoment $2.45 D$, das um $0.8 D$ größer ist als das Dipolmoment des Dimethylanilins. Da die Reaktionsfähigkeit des Dimethylaminostilbens größenordnungs-mäßig gleich der des Dimethylanilins ist, schlossen E. HERTEL und H. LÜHRMANN, daß die das größere Dipolmoment bedingende Ände-rung der elektrostatischen Ladungsverteilung in der Vinylengruppe zu suchen sei, die durch den para-ständigen Substituenten polarisiert wird. Das Dipolmoment des Malonitrils $H_2C \begin{smallmatrix} \diagup CN \\ \diagdown CN \end{smallmatrix}$ beträgt $3.5 D$, das Dipolmoment des Benzalmalonitrils $\langle \rangle CH=C(CN)_2$ $5.3 D$. Das Inkrement von $1.8 D$ dürfte im wesentlichen auf eine Elektrodeforma-tion der Vinylengruppe zurückzuführen sein. Das Dipolmoment des *p*-Dimethylamino-benzalmalonitrils $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=C(CN)_2$ beträgt $8.4 D$, das ist etwa $3 D$ mehr als sich durch vektorielle Addi-tion ergeben würde.

Wie aus reaktionskinetischen Messungen hervorgeht, erleidet die Dimethylaminogruppe durch die beiden Cyangruppen eine große Ver-ringerung ihrer Reaktionsfähigkeit. Daraus ist zu schließen, daß ihre Polarität vergrößert ist, jedoch kann diese Veränderung nur einen Teil des Dipolinkrementes ausmachen, der größere Anteil des Dipol-inkrementes ist auf Deformation der Vinylengruppe zurückzuführen.

Noch stärker sind die Effekte beim Cinnamalmalonitril $C_6H_5 \cdot CH=CH-CH=C(CN)_2$ ($5.6 D$) und *p*-Dimethylamino-cin-namalmalonitril $(CH_3)_2N-C_6H_4-CH=CH-CH=C(CN)_2$ ($9.4 D$).

Zieht man noch in Betracht, daß die Reaktionsfähigkeit des *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitrils sich zu der des Dimethylaminostilbens verhält wie 1:50, daß also die Deformation, die die Dimethylaminogruppe im *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril erfährt, nicht sehr erheblich ist, so ergibt sich der Schluß, daß der auf die Divinylengruppe entfallende Anteil des Dipolmomentes etwa 3'4 *D* betragen muß.

Für das *p*-Nitrobenzalmalonitril wurde das Dipolmoment 3'6 *D* und für das para-Nitrocinnamalmalonitril das Dipolmoment 4'85 *D* gefunden. Da die Momente der Nitrogruppe und die Resultante der Momente der beiden Cyangruppen praktisch gleich und hinsichtlich ihrer Wirkung auf die Vinylengruppe entgegengerichtet sind, dürften sie sich in bezug auf die elektrostatische Ladungsverteilung der Vinylengruppe weitgehend kompensieren, und die gefundenen Dipolmomente stellen die Resultante der Gruppenmomente der Nitrogruppe und des Malonitrils dar. Der vektoriellen Addition ist der Winkel zugrunde zu legen, den die para-Richtung des Nitrobenzol-kernes mit der Achse der Vinylengruppe bildet.

2. Die Basizität der para-ständigen Dimethylaminogruppe in substituierten Benzal- und Cinnamalderivaten.

Die Basizität des *p*-Dimethylaminostilbens und des *p*-Dimethylaminodiphenylbutadiens unterscheidet sich nicht größenordnungsmäßig von der des *p*-Dimethylanilins. Die induktive Wirkung eines para-ständigen Styryl- oder Byrylrestes ist also sehr gering. Wie E. HERTEL und H. LÜHRMANN gezeigt haben, wird daran auch wenig geändert, wenn im Styryl bzw. Byryl eine para-ständige Nitrogruppe eingeführt wird. Daraus geht hervor, daß die an sich sehr starke induktive Wirkung der Nitrogruppe durch das Kohlenstoffsystem des Stilbens und des Diphenylbutadiens, trotzdem sie sich in den olefinischen Gruppen erheblich auswirkt, nicht im größeren Maß von der einen para-Stellung bis zur gegenüberliegenden durchsetzen kann. Ganz anders liegen die Verhältnisse hingegen, wenn Substituenten wie *CN* oder *NO*₂ am letzten Kohlenstoffatom der olefinischen Kette eingeführt werden. Zur Charakterisierung der Basizität eines Stoffes geben wir:

1. den Verlauf der Titrationskurve der elektrometrischen Titration des betreffenden Körpers in Eisessiglösung mit Überchlorsäure in Eisessig unter Verwendung einer Chloranilelektrode an (Abb. 1);

2. den p_H -Wert, den die 0.05 norm. Eisessiglösung des betreffenden Körpers bei Zugabe der Hälfte der äquivalenten Menge Überchlorsäure annimmt. Der so bestimmte p_H -Wert dient uns als Maß zur Charakterisierung der Basizität des betreffenden Körpers. Wir nennen ihn im folgenden den „charakterisierenden p_H -Wert“.

Während nun das p -Dimethylaminostilben unter den genannten Bedingungen den p_H -Wert 6.7 aufweist, nimmt das p -Dimethylaminocyanstilben den Wert 4.7 an und das p -Dimethylamino-benzalmalonitril den p_H -Wert 2.5.

Ersetzt man den Benzolkern des p -Dimethylaminostilbens durch die Nitrogruppe, so ergibt sich der p_H -Wert 4.7. Die induktive Wirkung der β -ständigen Substituenten pflanzt sich also durch die Vinylengruppe in hohem Maße fort im Gegensatz zu der Fortpflanzung der induktiven Wirkung para'-ständiger Substituenten. Schwächer ist die Wirkung δ -ständiger Substituenten in den Butadienderivaten. Jedoch ist sie auch hier wesentlich stärker als bei para'-ständiger Substitution. Während der p_H -Wert des para-Dimethylamino-benzalmalonitrils 2.5 beträgt, ist er beim para-Dimethylamino-cinnamalmalonitril 4.2. Trotzdem also die endständigen Substituenten in der Divinylengruppe eine starke Änderung der elektrostatischen Ladungsverteilung hervorrufen, ist ihre induktive Wirkung auf die para-ständigen Dimethylaminogruppen geringer als im para-Dimethylamino-benzalmalonitril.

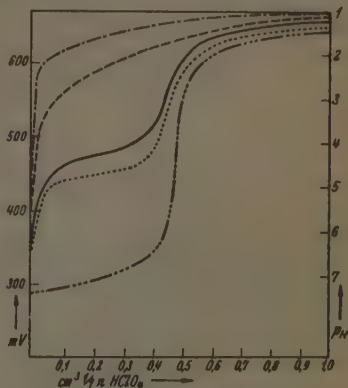
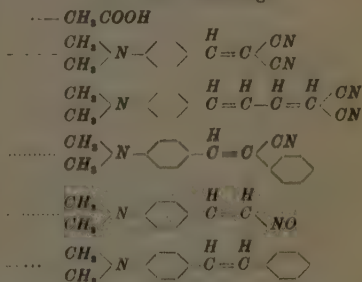


Abb. 1. Potentiometrische Titration der Basen in Eisessig.



8. Die Reaktionsfähigkeit der para-ständigen Dimethylaminogruppe in Benzal- und Cinnamalderivaten.

Zur Ermittlung der Reaktionsfähigkeit der Dimethylaminogruppe in substituierten Benzal- und Cinnamalderivaten wurden die betreffenden Körper in Gemeinschaft mit Methyljodid in sorgfältig

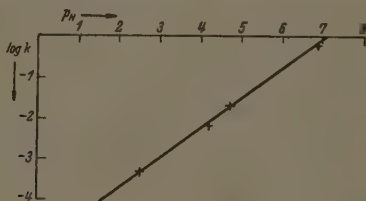


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und Basizität. Abszisse: der „charakteristische p_H -Wert“ der Basen 1, 2, 3, 4 in Eisessig. Ordinate: $\log k$ für die Jodmethylierung der Basen in Aceton. 1. *p*-Dimethylamino-stilben. 2. *p*-Dimethylamino-benzalbenzylecyanid und *p*-Dimethylamino-benzalnitromethan. 3. *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril. 4. *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril.

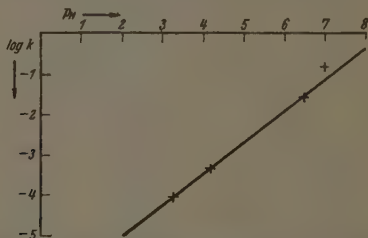


Abb. 3. Zusammenhang zwischen Reaktionsfähigkeit und Basizität. Abszisse: der „charakteristische p_H -Wert“ der Basen 1, 2, 3 in Eisessig. Ordinate: $\log k$ für die Addition von Trinitroanisol an die Basen. 1. Dimethylanilin. 2. *p*-Bromdimethylanilin. 3. *p*-Cyandimethylanilin. 4. *p*-Nitrodimehtylanilin.

gereinigtem Aceton gelöst und in gleiche Teile zu je 10 cm³ geteilt und in gut schließende Stöpselflaschen bzw. Bombenrohre eingebracht. Die Versuche ergaben, daß die Reaktionsfähigkeit der Dimethylaminogruppe gegenüber Methyljodid symbath mit ihrer Basizität geht. Der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist nahezu eine lineare Funktion des „charakterisierenden p_H -Wertes“ (Abb. 2). Dieser Zusammenhang zwischen Basizität und Reaktionsvermögen

scheint allgemeiner Natur zu sein. Trägt man die von E. HERTEL und J. DRESSEL (loc. cit.) gefundenen Werte für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten substituierter Dimethylanilinderivate mit Trinitroanisol und die analog charakterisierten Basizitäten in ein $\log k - p_H$ -Diagramm ein, so erhält man ebenfalls eine nahezu gerade Linie, wie Abb. 3 zeigt: Diagramme wie Abb. 2 und 3 erweisen sich als nützlich für die Abschätzung von Reaktionsgeschwindigkeiten durch Interpolation in solchen Fällen, in denen die Basizität gemessen werden kann, der Reaktionsablauf hingegen nicht messend zu verfolgen ist und umgekehrt.

4. Die Absorptionsspektren von Körpern mit Vinyl- und Divinylengruppen.

R. WIZINGER gelangte auf Grund umfassender Vergleiche an farbigen Körpern zu der Auffassung, daß die Farbigkeit nicht-ionoider Verbindungen mit chromophoren Gruppen im Zusammenhang stehen mit der elektrischen Ladungsverteilung innerhalb dieser Gruppen. Er glaubte, einen Zusammenhang gefunden zu haben zwischen der Größe der elektrostatischen Gegensätze innerhalb des Moleküls eines farbigen Körpers und der Tiefe seiner Farbe. Vergrößerung des elektrischen Gegensatzes innerhalb eines farbigen Moleküls soll mit einer Verschiebung der Lichtabsorption nach Rot, begleitet von einer Verstärkung der Lichtabsorption, verbunden sein. R. WIZINGER kommt zu seinen Auffassungen auf empirischen Weg unter Verzicht auf eine theoretische Begründung oder Deutung im Sinne der modernen Physik. Den von ihm aufgestellten Regeln schreibt er selbst nur die Bedeutung von Erfahrungssätzen zu, deren Wert er vor allem in ihrer Brauchbarkeit als heuristisches Prinzip erblickt. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt aus betrachtet, schien es uns nicht einleuchtend zu sein, daß ein direkter oder ursächlicher Zusammenhang zwischen der Polarität einer chromophoren Gruppe und der Lage ihres Absorptionsgebietes bestehen sollte. Auch die Erfahrung, die in der bisherigen Literatur niedergelegt worden ist, schien uns nicht unbedingt für die Richtigkeit der WINZINGERSchen Auffassung zu sprechen. Wir hielten es deshalb für angezeigt, durch eine systematische Untersuchung an einer Körperklasse, in der verhältnismäßig einfache und gut übersehbare Verhältnisse zu erwarten waren, das Problem von Grund auf zu prüfen.

Wir wählten als chromophore Gruppen die Vinylen- und die Divinylengruppe, weil es präparativ möglich ist, an diesen Gruppen auf breiter Basis zu variieren und weil diese Gruppen gegenüber Reagenzien wie organische Lösungsmittel verschiedenster Art, Säuren, Basen und Methyljodid völlig indifferent sind. Außerdem lagen hier-

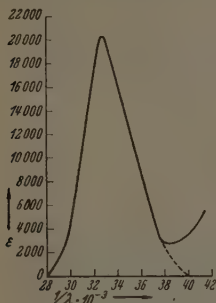
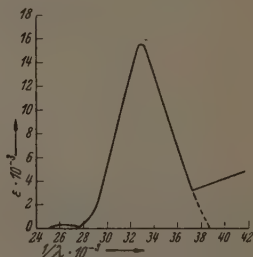
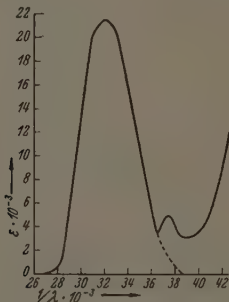


Abb. 4. Benzalmalonitril.

Abb. 5. *p*-Nitrobenzalmalonitril.Abb. 6. *p*-Nitrostyrol bzw. Benzalnitromethan.

über in der Arbeit von E. HERTEL und H. LÜHRMANN schon einige physikalisch-chemische Erfahrungen vor. Als Ausgangssystem für unsere Untersuchungen wählten wir das Stilben und das Diphenylbutadien. Beide Stoffe haben das Dipolmoment Null, ihre Moleküle sind also elektrosymmetrisch gebaut. In ihnen sind die Vinylen- bzw. Divinylengruppen unpolar. Ersetzt man das Wasserstoffatom und den Phenylkern an einem Kohlenstoffatom der Vinylengruppe des

Stilbens durch zwei Cyangruppen, so erhält man Benzalmalonitril, einen Körper, dessen Dipolmoment $5.4 D$ und damit um $1.6 D$ größer ist als das Dipolmoment des Malonitrils ($3.8 D$). Durch die Einführung der beiden Cyangruppen ist die Vinylengruppe also stark polarisiert worden. Trotzdem hat sich der langwellige Teil des Absorptionsspektrums, insbesondere das erste Absorptionsgebiet, kaum geändert (Abb. 4). Führt man nun in die para-Stellung eine Nitrogruppe ein, durch deren induktive Wirkung der elektrostatische Gegensatz innerhalb der Vinylengruppe zumindest teilweise kompensiert wird, so wird das Absorptionsspektrum hinsichtlich der Lage des ersten Absorptionsgebietes überhaupt nicht, hinsicht-

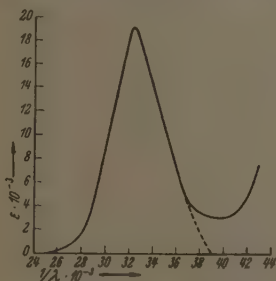


Abb. 7. *p*-Phenylzimsäurenitril
bzw. Benzalbenzylcyanid.

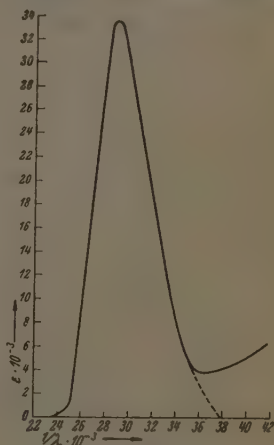


Abb. 8. Triphenyläthylen.

lich der Stärke der Absorption nur wenig geändert (Abb. 5). Ersetzt man einen Phenylkern des Stilbens durch die Nitrogruppe, so hat das auf das erste Absorptionsgebiet ebenfalls keinen Einfluß (Abb. 6). Endlich zeigt sich, daß auch der Ersatz eines Wasserstoffatoms an der Vinylengruppe des Stilbens durch die Cyangruppe keinen Einfluß auf das erste Absorptionsgebiet hat (Abb. 7). Ersetzt man hingegen das Wasserstoffatom durch einen zweiten Phenylkern, so ergibt sich eine Rotverschiebung und Verstärkung des ersten Absorptionsgebietes (Abb. 8).

Etwas anders liegen die Verhältnisse bei der Divinylengruppe. Der Ersatz eines endständigen Wasserstoffatoms durch die Cyan-

gruppe bewirkt eine Rotverschiebung um etwa 3500 cm^{-1} und ein erhebliches Zunehmen der Absorption (Abb. 9). Dagegen erweist sich die Einführung einer para-ständigen Nitrogruppe in das Cinnamalmalonitril wie bei dem entsprechenden Benzalderivat als wirkungslos auf die Lage des ersten Absorptionsgebietes (Abb. 10). Bemerkt sei noch, daß das erste Absorptionsgebiet des Cinnamalmalonitrils um 3000 cm^{-1} (Abb. 11) nach Rot gegen Diphenylbutadien verschoben ist.

Ganz andere Verhältnisse treffen wir an, wenn wir Derivate des *p*-Dimethylaminobenzals betrachten. Die Einführung einer β -ständigen Cyangruppe in *p*-Dimethylaminostilben verschiebt das

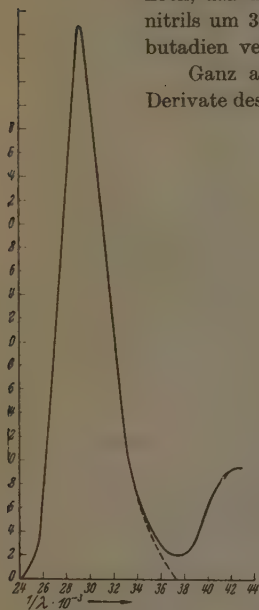


Abb. 9. Cinnamal-
benzyleyanid.

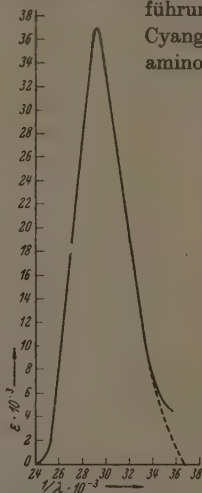


Abb. 10. *p*-Nitro-
cinnamalmalonitril.

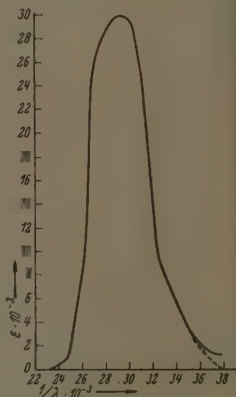
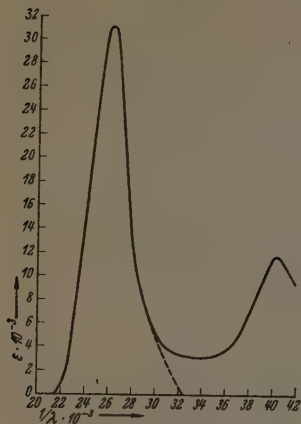
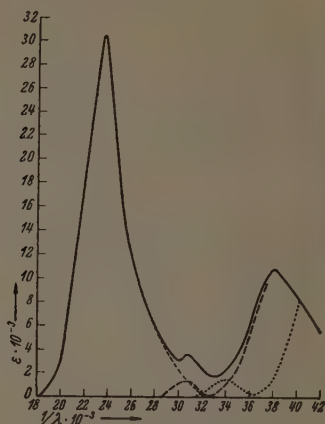
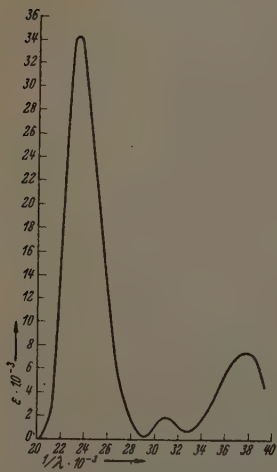
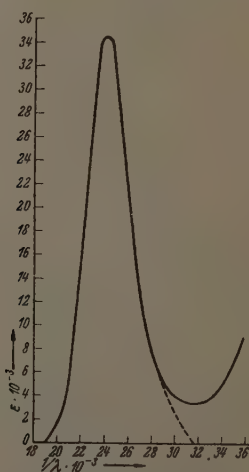


Abb. 11. Cinnamal-
malonitril.

erste Absorptionsgebiet um 4000 cm^{-1} nach Rot (Abb. 12). Der Ersatz des β -Phenylkernes durch die Nitrogruppe bewirkt eine Rotverschiebung um 7000 cm^{-1} (Abb. 13). *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril unterscheidet sich vom *p*-Dimethylaminostilben in bezug auf die Lage des ersten Absorptionsgebietes um 7000 cm^{-1} (Abb. 14). Wir ziehen daraus den Schluß, daß durch die Einführung einer para-ständigen Dimethylaminogruppe die chromophore Vinylengruppe empfindlich geworden

Tabelle 1.

Absorbens	Absorptionsgebiet V_1			
	ν_{\max} $\cdot 10^{-2}$	ϵ_{\max} $\cdot 10^{-2}$	$\int \epsilon \cdot d\nu$ $\cdot 10^{-2}$	$H \cdot 10^{-2}$
	327	204	102	20
	324	191	106	23
	290	336	204	22
	321	215	118	23
	294	300	188	32
	287	468	232	17
	236	344	122	14
	201	418	152	10
	262	311	128	11
	241	346	164	19
	235	307	134	16
	329	157	76	22
	290	370	188	20

Abb. 12. *p*-Dimethylamino-benzalbenzylecyanid.Abb. 13. *p*-Dimethylamino-benzalnitromethan.Abb. 14. *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril.Abb. 15. *p*-Dimethylamino-cinnamalbenzylecyanid.

ist für Veränderungen am β -ständigen Kohlenstoffatom. Auch hier zeigt sich kein einfacher Zusammenhang zwischen Farbtiefe und Polarität. Das erste Absorptionsgebiet des *p*-Dimethylamino-benzal-malonitrils, wie des *p*-Dimethylamino-*p'*-nitrostilbens liegen an der gleichen Stelle ($23\,500\text{ cm}^{-1}$). Die

Polarität der Vinylengruppe ist infolge der direkten Einwirkung der beiden Cyangruppen jedoch wesentlich größer als im zweiten Körper, infolge des indirekten Wirkens der para-ständigen Nitrogruppe. Daß die Vinylengruppe sich in den beiden Körpern in einem ganz verschiedenen Zustand befinden muß, geht aus den reaktionskinetischen Messungen hervor. Beim Übergang von Dimethylaminostilben zum Dimethylamino-benzal-malonitril sinkt die Reaktionsfähigkeit der Dimethylaminogruppe auf den 1000. Teil herab. Beim Übergang zum *p*-Dimethylamino-*p'*-nitrostilben nur auf die Hälfte. Ganz analog liegen die Verhältnisse in einer entsprechenden Reihe, die von *p*-Dimethylamino-diphenyl-

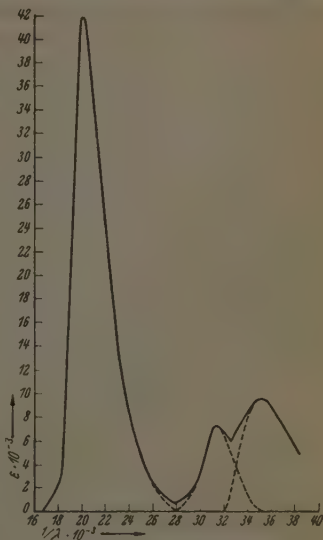


Abb. 16. *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril.

butadien ausgeht. Einführung einer δ -ständigen Cyangruppe (Abb. 15) bewirkt eine Rotverschiebung um 3500 cm^{-1} , ein Übergang zum *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril (Abb. 16) eine Rotverschiebung um 7000 cm^{-1}

5. Die Atomigkeit der Chromophore.

Erscheinungen wie die Umkehrung von Spektrallinien oder die Versuche FÜCHTBAUERS über die Wirkung der Resonanzstrahlen des Quecksilbers auf Quecksilberdampf beweisen die Existenz monoatomarer Chromophore, das Absorptionsspektrum der Halogene, das Auftreten von biatomaren Chromophoren. Die Tatsache, daß der Übergang von Vinylenderivaten zu Divinylenderivaten keine Ver-

anlassung zum Auftreten neuer Absorptionsgebiete gibt, führt zu dem Schluß, daß die aus 8 Atomen bestehende Divinylengruppe ein einheitlicher Chromophor ist, der — wenn man von der berechtigten Annahme ausgeht, daß die Wasserstoffatome am Absorptionsvorgang nicht direkt beteiligt sind, als tetraatomar angesprochen werden muß. Unter einem polyatomaren Chromophor verstehen wir einen Chromophor, der aus mehreren Atomen besteht, deren Elektronen an der Absorption beteiligt sind, ohne daß sich der Absorptionsvorgang auf ein bestimmtes Elektron an einem bestimmten Atom lokalisieren ließe. Wir müssen uns vorstellen, daß ein polyatomarer Chromophor ein in sich geschlossenes Gebilde ist, das durch Absorption eines Lichtquants in einen höher energetischen Zustand überführt wird, so daß das Energieniveau des ganzen Gebildes um den Betrag des absorbierten Lichtquants steigt. Es ist zu prüfen, ob die einfachen und kondensierten aromatischen Ringsysteme auch als polyatomare Chromophore aufzufassen sind und ob es Fälle gibt, in denen das ganze Molekül eines farbigen Körpers als einheitlicher Chromophor wirkt, so daß die Wirkung des absorbierten Lichtes in der Überführung des Moleküls in einen anderen mesomeren Zustand besteht.

Prinzipiell lassen sich wohl zwei Grenzfälle unterscheiden. Der eine liegt dann vor, wenn ein Valenzelektron, das nur einem Atom angehört oder als Bindungselektron zwischen zwei Atomen fungiert, allein für die Lichtabsorption verantwortlich zu machen ist. Hier würde es sich um streng lokalisierte Chromophore handeln. Der andere Grenzfall würde vorliegen, wenn das ganze Molekül an der Lichtabsorption beteiligt wäre. Auf Grund systematischer absorptionspektroskopischer Untersuchungen an Benzolderivaten und Naphthalinderivaten ist E. HERTEL zu der Auffassung gelangt, daß die aromatischen Ringsysteme polyatomare Chromophore sind. Was nun die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen angeht, so läßt sich sagen, daß die Vinylengruppe, die Divinylengruppe und die Phenylkerne als einheitliche, polyatomare Chromophore auftreten, daß jedoch die olefinischen Gruppen und die aromatischen Gruppen nicht zu einheitlichen Chromophoren verschmelzen.

Die Absorptionsspektren lassen mehr oder weniger deutlich erkennen, daß die olefinischen und aromatischen Gruppen unabhängig voneinander Licht absorbieren. Die Absorptionsspektren lassen sich in mehrere Absorptionsgebiete zerlegen, die in besonders günstig gelagerten Fällen den

olefinischen einerseits und den aromatischen Chromophoren andererseits ganz eindeutig zugeordnet werden können. Ein besonders eindrucksvolles Beispiel bietet das Absorptionsspektrum des *p*-Dimethylamino-benzalmalonitrils (Abb. 14). Hier hebt sich das der Vinylengruppe zuzuschreibende erste Absorptionsgebiet besonders ab von den beiden folgenden Absorptionsgebieten, die der Dimethylaminophenylgruppe zuzuschreiben sind. Letzterer Teil des Spektrums unterscheidet sich von dem Absorptionsspektrum des Dimethylanilins nur durch eine geringfügige Rotverschiebung.

6. Der Einfluß von Licht auf die induktive Wirkung der Vinylengruppe.

Um zu ermitteln, ob Licht, das von der chromophoren Vinylengruppe absorbiert wird, deren induktive Wirksamkeit verändert, wurde der Ablauf der Methylierung von *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril und *p*-Dimethylamino-benzalnitromethan im Dunkeln und im Licht verglichen. Während im

ersten Falle eine Zersetzung zu beobachten war, ergab sich im zweiten Falle kein Unterschied zwischen den Dunkel- und Lichtversuchen.

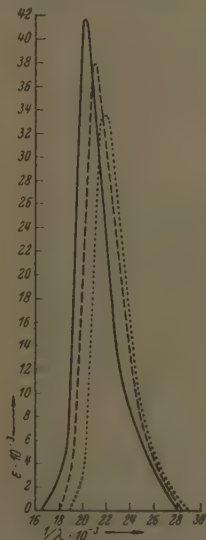


Abb. 17. Absorptionsspektrum von *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril in Alkohol, Aceton 1, in Dioxan 2, in Heptan 3.

7. Die Wirkung des Lösungsmittels auf das Absorptionsspektrum von *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril.

Die Absorptionsspektren von *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril wurden in Alkohol, Aceton, Dioxan

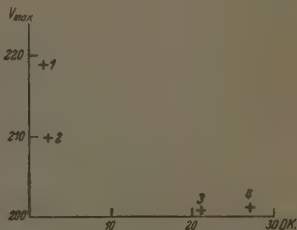


Abb. 18. Lage des Absorptionsmaximums von *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril und Dielektrizitätskonstanten der Lösungsmittel 1. Heptan, 2. Dioxan, 3. Alkohol, 4. Aceton.

und Heptan aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgezichnet. Es zeigt sich, daß kein einfacher Zusammenhang zwischen der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels und der Lage des für die Divinylengruppe charakteristischen Absorptionsgebietes besteht. Vermutlich sind die Unterschiede in der Lage des Absorptionsgebietes nicht so sehr auf die Wirkung des Lösungsmittels als Dielektrikum zurückzuführen, als vielmehr auf die Nebervalenzkräfte, die von Lösungsmittelmolekülen ausgehen. Diese dürften bei dem Paraffin Heptan am geringsten sein, bei dem Sauerstoffatom des Dioxans sind sie schon größer, und bei den Sauerstoffatomen von Aceton und Alkohol sind sie noch größer (Abb. 17 und 18).

Tabelle 2.

Absorbens: $(CH_3)_2NC_6H_4-CH=CH-CH=C(CN)_2$.

Lösungsmittel	DK	Absorptionsgebiet V_1			
		$\nu_{\max} \cdot 10^{-2}$	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-2}$	$\int \epsilon \cdot d\nu \cdot 10^{-6}$	$H \cdot 10^{-2}$
Aceton	21.0	201	418	152	10
Alkohol	27.0	201	418	152	10
Dioxan	2.2	210	379	134	11
Heptan	1.9	219	337	112	10

8. Beschreibung der Versuche zur Ermittlung des zeitlichen Verlaufs der Reaktion zwischen Amin und Jodmethyl.

Der zeitliche Verlauf der untersuchten Reaktion zwischen Amin und Methyljodid wurde, wie bereits erwähnt, durch potentiometrische Titration der entstandenen Jodionen mit Silbernitrat festgehalten.

Da in allen Fällen das Reaktionsprodukt schwer löslich war und auskristallisierte, wurden die Proben direkt einzeln angesetzt, indem jedesmal je 5 cm³ der Lösung desamins und der Lösung des Methyljodids in sorgfältig gereinigtem Aceton, in gut verschlossenen, 20 cm³ fassenden Fläschchen im Thermostaten auf der gewünschten Temperatur gehalten wurden. Bei einigen besonders schwer löslichen Stoffen erfolgte die Verfolgung der Reaktion, die in diesen Fällen außerordentlich langsam verlief, bei einer Temperatur, die den Siedepunkt des Lösungsmittels bereits überschritt. Um ein Verdampfen des Lösungsmittels zu verhindern, wurden die einzelnen Proben in Glasbomben eingeschmolzen. Die Reinigung des Acetons erfolgte durch Destillation über Calciumoxyd, Natriumcarbonat und Tierkohle. Das auf diese Weise gereinigte Aceton wurde mit einem Überschuß von Methyljodid versetzt und das hierbei teilweise frei gewordene, in ionogener Form vorliegende Jod nach geringer Ansäuerung mit verdünnter Salpetersäure mit Silbernitratlösung gefällt und filtriert. Darauf wurde das Filtrat mit Natriumcarbonat

neutralisiert und nochmals durch Destillation gereinigt. Dieses Reinigungsverfahren hatte den Vorteil, daß eine Zersetzung des Methyljodids durch die im handelsgebräuchlichen Aceton vorhandenen Verunreinigungen vollkommen vermieden wurde.

Der Verlauf der Reaktionen wurde bei 35° und bei 55° C studiert. Die Zeitabstände zwischen den einzelnen Probeentnahmen richteten sich jeweils nach der Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs.

Die Proben, die einer Belichtung unterworfen wurden, wurden in einer 25 cm³ fassenden Küvette aus Uviolglas angesetzt, in dem je 5 cm³ Aminlösung und Methyljodidlösung in diese pipetiert wurden.

Es wurden folgende Lösungen, die im Verlaufe der Versuche Verwendung fanden, hergestellt:

1. Eine 1/10 norm. Silbernitratlösung, hergestellt aus kristallisiertem Silbernitrat, pro analysi. Der Faktor dieser Lösung wurde mit 1/10 norm. Kaliumjodidlösung potentiometrisch bestimmt.

2. Eine 3/5 norm. Methyljodidlösung in Aceton. Zur Einstellung der Methyljodidlösung wurde eine etwa normale *p*-Anisidinlösung in Aceton hergestellt. Es wurden zweimal je 25 cm³ Methyljodidlösung mit *p*-Anisidinlösung zu 100 cm³ aufgefüllt und je 5 cm³ nach verschiedenen Zeiten entnommen und potentiometrisch mit 1/10 norm. Silbernitratlösung titriert. Die Methyljodidlösungen wurden im Verlaufe der Versuche durch Auflösen des Inhaltes einer 25 g Ampulle von E. Merck in 250 cm³ Aceton hergestellt.

Die Methyljodidlösung unterliegt jedoch während der Messung der Reaktionsgeschwindigkeit im Thermostaten einer Selbstzersetzung. Dieser Wert mußte vom Gesamtwert der Titration abgezogen werden. Da für die Zersetzung des Jodmethyls keine bestimmte Abhängigkeit von Zeit und Temperatur vorhanden ist, wurde zur Behebung dieses Fehlers gleichzeitig mit dem Reaktionsgemisch eine Probe Methyljodidlösung in den Thermostaten eingesetzt.

Die Aminlösungen wurden je nach ihrer Löslichkeit in Aceton als 1/5 oder 1/10 norm. Lösungen hergestellt.

Die Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k erfolgte nach der integrierten Geschwindigkeitsgleichung einer bimolekularen Reaktion:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)},$$

worin a und b die Anfangskonzentrationen der Ausgangsstoffe bedeuten und x die jeweilige Konzentration der zur Zeit t umgesetzten Stoffmenge.

Bei den Versuchen war a die Konzentration des Methyljodids 0.3 norm. und b die Konzentration des Amins 0.1 bzw. 0.05 norm.

Die nachstehenden Tabellen geben eine Übersicht über die Meßergebnisse, welche bei der Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Amine mit Methyljodid erhalten wurden. Die Zeit t wird in Stunden, die Konzentration in Mol/Liter angegeben.

1. *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril + Methyljodid.

Versuch bei 55° C.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
28	0·00075	0·0018
49	0·00125	0·0017
74	0·00175	0·0016
100	0·00250	0·0016
122	0·00325	0·0018
218	0·00575	0·0018
267	0·00673	0·0017

Mittelwert $k_{35^\circ} = 0·0017$

Versuch bei 35° C.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
28	0·00075	0·00089
46	0·00125	0·00091
77	0·00020	0·00087
95	0·00250	0·00088
117	0·00300	0·00086
130	0·00325	0·00086
140	0·00350	0·00084

Mittelwert $k_{35^\circ} = 0·00087$ 2. *p*-Dimethylamino-benzalbenzylcyanid + Methyljodid.Versuch bei 35° C. *b* = 0·1 norm.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
5	0·0025	0·020
9	0·0057	0·021
24	0·0160	0·022
33	0·0250	0·022
48	0·0327	0·022
72	0·0490	0·022

Mittelwert $k_{35^\circ} = 0·022$ Versuch bei 35° C. *b* = 0·05 norm.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
5	0·002	0·026
9	0·003	0·024
24	0·010	0·027
33	0·012	0·024
48	0·018	0·025
72	0·026	0·024

Mittelwert $k_{35^\circ} = 0·025$ 3. *p*-Dimethylamino-benzalnitromethan + Methyljodid.

Versuch bei 35° C.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
5	0·0017	0·023
10	0·0032	0·022
24	0·0075	0·021
35	0·0100	0·019
50	0·0155	0·021
71	0·0285	0·021
128	0·0395	0·021

Mittelwert $k_{35^\circ} = 0·021$ 4. *p*-Dimethylamino-stilben + Methyljodid.

Versuch bei 35° C.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
0·5	0·0035	0·46
1·0	0·0075	0·53
1·5	0·0110	0·57
2·0	0·0160	0·66
2·5	0·0190	0·65
3·0	0·0205	0·65
3·5	0·0215	0·58
4·0	0·0225	0·52
4·5	0·0230	0·47
5·0	0·0237	0·45

Mittelwert $k_{35^\circ} = 0·55$ 5. *p*-Dimethylamino-cinnamalmalonitril + Methyljodid.

Versuch bei 55° C.

<i>t</i>	<i>x</i>	<i>k</i>
1	0·0008	0·050
3	0·0025	0·059
5	0·0040	0·053
7	0·0055	0·052
11·5	0·0090	0·052
22·5	0·0175	0·052
31·5	0·0245	0·052

Mittelwert $k_{35^\circ} = 0·053$

9. Dipolmomente.

Die Dielektrizitätskonstanten wurden mit Hilfe einer von Dr. H. HIRSCH im hiesigen Institut gebauten, nach der Überlagerungsmethode arbeitenden Schwingungsapparatur gemessen, wie sie von E. HERTEL und E. DUMONT¹⁾ beschrieben worden ist. Die Auswertung erfolgt nach dem Verfahren von G. HEDESTRAND²⁾.

¹⁾ E. HERTEL und E. DUMONT, Z. physik. Chem. (B) 30 (1935) 139.

²⁾ G. HEDESTRAND, Z. physik. Chem. (B) 2 (1929) 428.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Werte angegeben.

Stoff	Molenbruch	Dichte	DK	$P_A + P_E$	$\mu \cdot 10^{18}$
Malonitril	0·037294	1·031	3·175	17·259	3·5
	0·008696	1·02985	2·565		
	0·004348	1·02965	2·455		
	0·018647	1·03030	2·760		
Benzalmalonitril	0·017684	1·03320	3·160	50·976	5·3
	0·008842	1·03160	2·745		
	0·008696	1·03130	2·730		
	0·004348	1·03035	2·580		
<i>p</i> -Dimethylamino- benzalmalonitril	0·008696	1·03130	3·320	65·770	8·4
	0·004348	1·03040	2·820		
	0·002174	1·02995	2·590		
Cinnamalmalonitril	0·008696	1·03110	2·790	60·313	5·6
	0·004348	1·03030	2·570		
<i>p</i> -Dimethylamino- cinnamalmalonitril	0·007450	1·03110	2·790	74·807	9·3
	0·003725	1·02980	2·880		
<i>p</i> -Nitrobenzalmalonitril	0·012210	1·03650	2·580	57·185	3·5
	0·006100	1·03210	2·495		
<i>p</i> -Nitrocinnamalmalonitril	0·003900	1·03170	2·495	66·829	4·8
	0·001950	1·03060	2·445		

10. Präparate.

1. Darstellung von *p*-Dimethylamino-Cinnamalmalonitril.

2·5 g *p*-Dimethylaminozimtaldehyd wurden in Alkohol gelöst und 1 g Malonitril, gelöst in etwas Alkohol, in Wärme hinzugefügt. Zu dieser Lösung wurden einige Tropfen einer nicht zu konzentrierten alkoholischen Natriumäthylatlösung hinzugefügt. An der Einfallstelle trat intensive Dunkelrotfärbung auf, die beim Schütteln nicht verschwand. Es wurden noch einige Tropfen Natriumäthylatlösung hinzugefügt. Nach dem Abkühlen der Lösung haben sich feine graurote Nadeln abgeschieden. Das Kondensationsprodukt wurde aus heißem Alkohol mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 80% der Theorie. Schmelzpunkt: 150° bis 151° C. Löslichkeit: schwer in kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform, Glycerin; leicht in Aceton, Dioxan, Heptan. 2·803 mg Substanz: 0·456 cm³ N 22·5°, 759 mm, $C_{14}H_{13}N_3$ (223). Ber. N 18·75. Gef. N 18·83.

2. *p*-Nitrobenzalmalonitril.

Das Präparat wurde erhalten durch Kondensation von *p*-Nitrobenzaldehyd mit Malonitril. 2·4 g *p*-Nitrobenzaldehyd und 1 g Malonitril wurden in 30 cm³ warmem, absolutem Alkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt in gelben, fluorisierenden Nadeln ab. Das Präparat wurde aus Alkohol mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 87% der Theorie. Schmelzpunkt: 160° bis 161° C. Löslichkeit: schwer in kaltem Alkohol; leicht in Aceton und Dioxan. 2·938 mg Substanz: 0·539 cm³ N 21·5°, 756 mm, $C_{10}H_5N_3O_2$ (199). Ber. N 21·11. Gef. 21·15.

3. *p*-Nitrocinnamalmalonitril.

3 g *p*-Nitrozimtaldehyd und 1 g Malonitril wurden in Alkohol gelöst. Nach dem Erkalten der Lösung hat sich das Kondensationsprodukt abgeschieden. Dunkelgelbe Nadeln. Das Kondensationsprodukt wurde aus heißem Alkohol mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 53% der Theorie. Schmelzpunkt: 184° C. Löslichkeit: schwer in kaltem Alkohol; leicht in Aceton und Dioxan. 2·850 mg Substanz: 0·457 cm³ *N* 22·5°, 759 mm, $C_{12}H_7N_3O_2$ (225). Ber. *N* 18·67. Gef. *N* 18·63.

4. *p*-Dimethylamino-Cinnamal-benzylecyanid.

Das Präparat wurde durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd mit Benzylecyanid erhalten. 9 g *p*-Dimethylamino-zimtaldehyd und 12 g Benzylecyanid wurden in 40 cm³ Alkohol gelöst. Als Kondensationsmittel wurden entweder verdünnte Kalilauge, Piperidin oder eine alkoholische Natriumäthylatlösung verwendet. Nach dem Erkalten der Lösung kristallisierte das Kondensationsprodukt in Form von ziegelroten Nadeln aus. Aus Alkohol wurde es mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 58% der Theorie. Schmelzpunkt: 187° bis 188° C. Löslichkeit: schwer in kaltem Alkohol; leicht in Dioxan und Aceton. 2·862 mg Substanz: 0·258 cm³ *N* 23·5° C, 759 mm, $C_{19}H_{18}N_2$ (274). Ber. *N* 10·22. Gef. *N* 10·36.

5. *p*-Dimethylamino-Benzalnitromethan.

Dieses Präparat wurde durch Kondensation von *p*-Dimethylamino-benzaldehyd mit Nitromethan erhalten. 9·8 g *p*-Dimethylamino-Benzaldehyd, 4 g Nitromethan wurden in Alkohol gelöst. Zu dieser Lösung wurden einige Tropfen Amylamin hinzugefügt. Nach einiger Zeit beginnt sich die Lösung durch Wasserabscheidung zu trüben. Nach einigen Tagen erstarrt sie zu einem Brei von roten, fluorisierenden Blättchen. Aus Alkohol wurde das Präparat mehrmals umkristallisiert.

Ausbeute: 73% der Theorie. Schmelzpunkt: 174° C. Löslichkeit: schwer in kaltem Alkohol; leicht in Dioxan und Aceton. 2·812 mg Substanz: 0·356 cm³ *N* 23·5° C, 759 mm, $C_9H_{11}N_2O_2$ (192). Ber. *N* 14·65. Gef. *N* 14·55.

Die Darstellung der Körper: Malonitril, Benzalmalonitril, *p*-Dimethylamino-benzalmalonitril, Cinnamalmalonitril, α -Phenylzimsäurenitril, *p*-Dimethylamino-benzalbenzylecyanid, Cinnamalbenzylecyanid, α -Nitrostyrol, Triphenyläthylen konnte nach Literaturangaben erfolgen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung von Apparaten und die Bewilligung von Mitteln, der JUSTUS-LIEBIG-Gesellschaft für die Gewährung einer Studienbeihilfe zu großem Dank verpflichtet.

Danzig-Langfuhr, Physikalisch-Chemisches Institut der Techn. Hochschule.

Über Trennversuche der Xenonisotope durch Rektifikation; der Tripelpunktsdruck des Xenons.

Von

K. Clusius.

(Nach Versuchen mit L. Staveley und G. Dickel.)

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 41.)

Es wird gezeigt, daß der Dampfdruckunterschied am Tripelpunkt der Xenonisotope nur in der Größenordnung von 1 mm liegen kann. Trotz dieser für eine Trennung sehr ungünstigen Verhältnisse werden in einer einfachen Anordnung Rektifikationsversuche durchgeführt. Eine etwaige Trennung wird durch Gasdichtemessungen mit einer Schwebewaage verfolgt. Die beim Gebrauch der Schwebewaage zu beachtenden Korrekturen werden ausführlicher erörtert. Ferner wird eine Trennröhrprobe hergestellt, die um 0.10 Einheiten schwerer als gewöhnliches Xenon ist; die Zusammensetzung dieser Probe wird freundlichst von den Herren R. HERZOG und A. BÖNISCH in Wien untersucht.

Bei der Rektifikation ergibt sich keine nachweisbare Trennung. Sämtliche reinen Xenonproben haben dasselbe durchschnittliche Atomgewicht und einen mit der Trennröhrprobe identischen Tripelpunktsdruck. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit Versuchen von W. GROTH und P. HARTECK, die keinen Einfluß der isotypen Zusammensetzung des Xenons auf den Dampfdruck bis zu Dichteunterschieden von 2.95 Atomgewichts-Einheiten feststellen konnten.

Die Tripelpunktsdaten des Xenons sind nunmehr

$$T = 161.36 \pm 0.03^\circ \text{ abs.}; p = 612.2 \pm 0.2 \text{ mm Hg.}$$

Aufgabenstellung.

Erfolgreiche Versuche zur Anreicherung von Isotopen durch Rektifikation sind mit Wasserstoff, Neon und Sauerstoff ausgeführt worden. Der Vorteil des Verfahrens liegt in dem großen Materialumsatz. Sein Nachteil ist die dauernd notwendige Betriebsüberwachung, besonders wenn es sich um Rektifikationen bei tiefen Temperaturen handelt. Trotz dieser Schwierigkeit schien es wünschenswert, entsprechende Versuche noch auf andere Elemente auszudehnen.

Wir wählten dafür das Xenon. Dieses Element besitzt das große isotope Moment 1.62^1), was für Trennversuche günstig ist; ferner

¹) Unter dem isotypen Moment versteht man den Ausdruck $\Sigma \gamma | \Delta A |$, wobei γ den Molenbruch des einzelnen Isotops in der natürlichen Mischung und $| \Delta A |$ den absoluten Betrag seiner Massendifferenz gegen das durchschnittliche Atomgewicht der Mischung bedeuten. Das isotope Moment des Broms z. B., das zu etwa gleichen Teilen aus den Reinelementen ^{79}Br und ^{81}Br besteht, ist gerade 1.

siedet es wegen seiner kleinen Oberflächenspannung sehr gleichmäßig und läßt sich daher in einem Bad von flüssigem Äthylen ausgezeichnet rektifizieren. Andere Eigenschaften machen es allerdings für Trennversuche weniger geeignet, wie die folgende Betrachtung zeigt.

Theoretische Vorbemerkungen.

Bei einatomigen Elementen wird die Dampfdruckdifferenz zwischen dem schweren und leichten Isotop durch einen besonders einfachen Ausdruck bestimmt:

$$\log \frac{p_s}{p_l} = -\frac{U_l - U_s}{4.573 T} - \frac{1}{4.573} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T (C_s - C_l) dT + \frac{3}{2} \log \frac{A_s}{A_l} \quad (1)$$

Hier bezeichnet p den Dampfdruck, T die absolute Temperatur, U die Nullpunktsenergie, C die Molwärme konstanten Druckes für den Kristall, A das Atomgewicht, und die Indices s bzw. l beziehen sich auf das schwere bzw. leichte Isotop.

Allgemein gilt, daß $U_l > U_s$ ist; das erste Glied der rechten Seite ist also stets negativ. Ferner muß bei tiefen Temperaturen die Molwärme des schweren Isotops rascher als die des leichten ansteigen, so daß das zweite Glied ebenfalls einen negativen Beitrag liefert. Umgekehrt hat das letzte Glied unabhängig von der Temperatur immer einen positiven Wert.

Bei tiefen Temperaturen überwiegt der Einfluß des ersten Gliedes bei weitem, so daß stets $p_l > p_s$ gefunden wird.

Bei hohen Temperaturen tritt dagegen der Einfluß der Nullpunktsenergie mehr und mehr zurück, während der Beitrag des zweiten Gliedes immer langsamer wächst. Dies kann so weit gehen, daß das dritte Glied überwiegt, worauf $p_l < p_s$ gefunden wird.

In dem dazwischen liegenden Gebiet müssen sich beide Dampfdruckkurven schneiden; die Temperatur, bei der das geschieht, fällt bei den H - bzw. D -Verbindungen, für die eine erweiterte Beziehung (1) gilt, meist in die Nähe des normalen Siedepunktes¹⁾.

Wir wenden die Beziehung (1) auf den Xenonschmelzpunkt an. Dabei setzen wir die Nullpunktsenergie der charakteristischen Temperatur Θ des Kristalles proportional und machen noch die verein-

¹⁾ K. CLUSIUS, Z. Elektrochem. 44 (1938) 24 bis 26.

fachende Annahme, daß das feste Xenon dem DEBYESchen Gesetz für die Atomwärme folgt. Dann ist

$$U = \frac{9}{8} R \Theta. \quad (2)$$

Für Xenon ergaben frühere Messungen einen Θ -Wert von 55° für das durchschnittliche Atomgewicht 131.3 der natürlichen Isotopenmischung¹⁾. Diese besteht aus neun Reinelementen, die auf S. 407 aufgeführt sind.

Beschränkt man sich auf den harmonischen Anteil der Atomschwingungen im Gitter, so wird für zwei Isotope

$$\Theta_1/\Theta_2 = \sqrt{A_2/A_1}. \quad (3)$$

Läßt man die beiden leichtesten, sehr seltenen Xenonisotope außer Betracht, so erhält man für den Θ -Wert von ^{129}Xe 55.7° , für den von ^{136}Xe 54.0° . Dieselben Werte können auch zur Abschätzung des Doppelintegrals in (1) herangezogen werden. Dann erhält man bei der numerischen Auswertung für den Schmelzpunkt:

$$\begin{aligned} \log \frac{p_s}{p_l} &= - \frac{9(55.7 - 54.0)}{8 \cdot 2.303 \cdot 161.38} - \frac{9.31 - 9.15}{4.573} + 1.5 \log \frac{136}{128} \\ &= - 0.0051 - 0.0350 + 0.0394 \\ &= - 0.0007. \end{aligned}$$

Also selbst für die beiden in der Masse um 8 Einheiten verschiedenen Isotope ^{129}Xe und ^{136}Xe tritt nahezu Kompensation aller Glieder der rechten Seite ein. Der berechnete Dampfdruck des schwersten Isotops ^{136}Xe würde am Tripelpunkt, wo der Dampfdruck 612 mm beträgt, nur 1 mm kleiner als der des ^{129}Xe sein. Für die hauptsächlich vorhandenen Isotope ^{129}Xe und ^{132}Xe ist der Unterschied noch nicht 0.4 mm.

Freilich darf man die Zuverlässigkeit der voranstehenden Berechnung nicht überschätzen. Denn wir haben für die Anharmonizität der Gitterschwingungen keine Korrektur eingeführt; diese würde die Θ -Werte einander nähern und den Einfluß des ersten und zweiten Gliedes herabsetzen. Außerdem ist oben das Doppelintegral für die Molwärme bei konstantem Volumen C_p benutzt worden in der nicht streng zutreffenden Annahme, daß die Differenz $C_p - C_v$ für die verschiedenen Xenonisotope gleich groß ist. Die Berücksichtigung dieses Umstandes würde den numerischen Wert des zweiten Gliedes weiter herunterdrücken. Es schien sogar fraglich, ob man bei der praktisch

¹⁾ K. CLUSTUS und L. RICCOBONI, Z. physik. Chem. (B) 38 (1937) 81.

benutzten Rektifikationstemperatur, die einige Grade über dem Schmelzpunkt liegt, nicht schon in dem Gebiet ist, wo vollständige Kompensation der Dampfdrucke vorhanden ist oder wo gar schon die Dampfdruckkurven sich geschnitten haben, so daß die üblichen Verhältnisse sich umkehren und die leichten Isotope einen kleineren Dampfdruck als die schweren aufweisen.

Trotz dieser ungünstigen Sachlage haben wir uns seinerzeit entschlossen, doch einige Rektifikationsversuche durchzuführen und Messungen des Tripelpunktsdruckes sowie Atomgewichtsbestimmungen an einzelnen Fraktionen anzustellen. Man darf nicht übersehen, daß das Trennrohrverfahren noch nicht bekannt war, als diese Versuche im Winter 1937/38 begonnen wurden, so daß damals ein größerer Anreiz zur Durchführung der Arbeit vorlag als heute. Mitbestimmend für den Gedanken, gerade Xenon zu benutzen, war ferner der Umstand, daß ein höheres Atomgewicht als das des gewöhnlichen Elementgemisches eine Isotopentrennung einwandfrei nachweisen würde, da Verunreinigungen mit einem Gas höheren Molekulargewichtes bei Xenon unmöglich sind.

Die Rektifikation des Xenons.

Für die Rektifikationsversuche wurde die in einer vorangehenden Arbeit ausführlich beschriebene Anordnung benutzt, in der man auch gleich die Tripelpunktsdrucke bestimmen konnte¹⁾.

Eine Wendelsäule mit 25 Gängen wurde verwendet; das Rücklaufverhältnis lag zwischen 26 und 60, so daß höchstens $1/26$ des verdampften Anteiles am Kopf der Säule entnommen und der Rest flüssig den aufsteigenden Dämpfen entgegen in die Blase zurückgeschickt wurde. Die Säule tauchte während der Rektifikation in flüssiges Äthylen, von dem für die Untersuchung nach und nach etwa 100 l in dem früher beschriebenen Verflüssiger hergestellt wurden²⁾.

Uns standen teils von früheren Arbeiten, teils durch das freundliche Entgegenkommen der Firma Linde etwa 18 l Xenon zur Verfügung, die in drei Ansätzen verarbeitet wurden. Abb. 1 gibt das Rektifikationsschema unter Angabe der beobachteten Tripelpunktsdrucke und Mischungsverhältnisse wieder, wobei in den späteren Stadien die einzelnen Fraktionen mit annähernd gleichem Tripelpunktsdruck vereinigt wurden. Bei der Beobachtung des Schmelz-

¹⁾ K. CLUSIUS und L. STAVELEY, Z. physik. Chem. (B) **49** (1941) 1.

²⁾ K. CLUSIUS und L. RICCOBONI, Z. physik. Chem. (B) loc. cit.

druckes war es störend, daß das flüssige Xenon die Wärme offenbar schlecht leitete, so daß die Kristalle möglichst langsam aufgeschmolzen werden mußten. Außerdem blieben die Kriställchen schlecht an dem Rührer hängen.

Der Tripelpunktssdruck stieg im Laufe jeder Rektifikation an. Es waren also Verunreinigungen vorhanden, die nur langsam entfernt wurden. Selbst bei der Rektifikation Nr. VI, die die Sammlung aller Fraktionen mit einem Tripelpunktssdruck höher als 612 mm umfaßte, war noch ein geringer Unterschied im Verhalten beim Schmelzen von Kopf- und Endfraktion festzustellen. Aus äußeren Gründen konnte die Natur dieser Verunreinigung nicht näher untersucht werden. Wir halten es für unwahrscheinlich, daß es sich allein um Krypton gehandelt hat, das von Xenon gut zu trennen sein sollte. Vielleicht war im Ausgangsgas noch ein Kohlenwasserstoff (Äthylen?) spurenweise vorhanden, der sich nur langsam entfernen ließ. Jedenfalls würde es bei einer Wiederholung der Versuche vorteilhaft sein, das Gas zuvor über glühendes Kupferoxyd zu leiten, um etwaige Kohlenwasserstoffe sicher zu zerstören.

Herstellung einer schweren Xenonprobe im Trennrohr.

Während dieser Rektifikationsversuche hatten wir das Trennrohrverfahren aufgefunden. Wir stellten daher noch 300 cm³ einer Xenonprobe her, die die schweren Isotope angereichert enthielt. Dazu diente uns ein 3 m langes Trennrohr von 6·8 mm Weite, in dem ein 0·3 mm starker Chromnickeldraht auf 800° C geheizt wurde.

Die Analyse dieses schweren Xenons wurde von den Herren Dr. R. HERZOG und Dr. A. BÖNISCH in Wien massenspektroskopisch ausgeführt; sie erwies sich leider wegen einer Reihe von Sekundäreffekten, insbesondere wegen der starken Zerstörung der Blenden durch das Ionenbombardement, als recht schwierig und langwierig. Zudem stellte sich heraus, daß die Anreicherung viel geringfügiger war, als wir aus Analogiegründen erwartet hatten. Für die mühevollen Mitarbeit sind wir den Wiener Herren zu sehr großem Dank verpflichtet. Folgende Werte wurden uns freundlichst zur Verfügung gestellt:

Isotope:		¹³¹ Xe	¹³² Xe	¹³⁴ Xe	¹³⁶ Xe	¹³⁸ Xe	¹³¹ Xe	¹³² Xe	¹³⁴ Xe	¹³⁶ Xe
Prozentuale	normal	0·09 ₄	0·08 ₄	1·91	26·23	4·06	21·18	26·98	10·55	8·95
	Trennrohr	(0·1)	(0·1)	1·4	21·5	3·8	20·5	28·3	12·7	11·5

Setzt man das Atomgewicht des normalen Xenons zu 131'31 an, so erhält man für das Trennrohr-Xenon einen Wert von 131'41, der also nur um 0'10 Einheiten höher liegt.

Dichtebestimmung mit der Schwebewaage.

Die Dichtebestimmungen zur Ermittlung des Atomgewichtes des rektifizierten Xenons wurden mit einer I. G.-Schwebewaage ausgeführt, die uns die Gesellschaft Linde freundlichst zur Verfügung stellte. Bei dieser Gelegenheit sei auf einige Korrekturen eingegangen, die beim Arbeiten mit der Gaswaage zu beachten sind.

Wie schon LEHRER und KUSS betonen, muß bei Schwebewaagen mit magnetischer Regulierung das Meßgas bei derselben Temperatur wie das Vergleichsgas untersucht werden, da die räumliche Verlagerung der Magnete bei Temperaturschwankungen nicht ohne weiteres berücksichtigt werden kann¹⁾. Diese Autoren haben auch die Einflüsse angegeben, die von der Kompressibilität der Auftriebskugel herrühren. Die unmittelbare Volumenverkleinerung der Quarzkugel durch einen hohen Schwebedruck spielt nur eine geringe Rolle; schwerwiegender ist dagegen die Verschiebung des Kugelschwerpunktes längs des Waagebalkens.

Der Einfluß der Schwerpunktsverschiebung wirkt sich so aus, daß ein unbekanntes Molgewicht ohne Anbringen einer Korrektur zu groß
klein gefunden wird, wenn das als bekannt angesehene Molgewicht des Vergleichsgases größer
kleiner als das des gesuchten ist. Dies sieht man leicht ein, wenn man z. B. überlegt, daß das Gas mit dem kleineren Molgewicht einen höheren Schwebedruck erfordert. Dadurch wird aber die Auftriebskugel nach der Schneide zu verschoben, so daß schon ein geringerer Auftrieb, also kleinerer Schwebedruck, die Waage zum Einstand bringt als ohne Schwerpunktsverschiebung notwendig wäre. Ein zu geringer Schwebedruck bedeutet aber ein zu hohes Molgewicht des leichten Gases.

Die Korrektur kann für jede Waage durch Vergleich zweier Gase, deren Molgewicht bekannt ist, ein für alle Mal ermittelt werden. Die notwendige Beziehung erhält man am besten durch folgende Überlegung.

¹⁾ LEHRER und KUSS, Z. physik. Chem. (A) 163 (1933) 73.

Nach dem Hebelgesetz schwebt die Waage in jedem der beiden Vergleichsgase mit den Dichten ϱ_1 bzw. ϱ_2 , wenn

$$(m - \varrho_1 \bar{v})(l + r_1) = (m - \varrho_2 \bar{v})(l + r_2). \quad (4)$$

Dabei bezeichnen r_1 bzw. r_2 die zu den jeweiligen Gasdichten gehörigen Kugelradien, l den Abstand der Kugelsatzstelle von der Schneide, m die Kugelmasse und v das mittlere Kugelvolumen. Setzt man $m/\bar{v} = \bar{\varrho}$, so wird aus (4)

$$(\bar{\varrho} - \varrho_1)/(\bar{\varrho} - \varrho_2) = (l + r_2)/(l + r_1).$$

Da $\bar{\varrho} \gg \varrho_{1,2}$ und $r_{1,2} \approx r \gg r_2 - r_1$ folgt

$$\varrho_2 - \varrho_1 = \frac{\varrho}{l + r} (r_2 - r_1). \quad (5)$$

Aus dem Kugelvolumen $\bar{v} = \frac{4\pi}{3} r^3$ ergibt sich

$$\Delta r = \frac{r}{3} \cdot \frac{\Delta v}{v} \quad (6)$$

Die Druckabhängigkeit des Kugelvolumens kann für kleine Deformationen durch

$$\Delta v = -\bar{v} \alpha \Delta p \quad (7)$$

dargestellt werden. Mit (6) und (7) geht (5) in

$$\varrho_2 - \varrho_1 = \frac{m \bar{r} \alpha}{3 \bar{v} (l + r)} (p_1 - p_2) \quad (8)$$

über. Setzt man zweckmäßig noch

$$\beta/R = \frac{m \bar{r} \alpha}{3 \bar{v} (l + r)} \quad (9)$$

und benutzt man die Gasgleichung für kleine Dichten

$$\varrho = \frac{pM}{RT(1 + Bp/RT)} \quad (10)$$

so erhält man unter Berücksichtigung der Regeln für das Rechnen mit kleinen Größen als Endgleichung

$$M_1 = M_2 \frac{p_2}{p_1} \left(1 + \frac{B_1 p_1 - B_2 p_2}{RT} \right) + \beta T \frac{p_2 - p_1}{p_1} \quad (11)$$

Zur Auswertung dieser Beziehung ist also bei bekanntem β außer den beobachteten Schwebedrucken p_1 bzw. p_2 noch die Kenntnis der zweiten Virialkoeffizienten B_1 bzw. B_2 und des Molgewichts des Vergleichsgases M_2 notwendig.

Für die verwendete Gaswaage wurde β zu $4.93 \cdot 10^{-4}$ durch Vergleich der Molgewichte von reinstem, rektifiziertem Methan und Argon unter Benutzung folgender Daten bestimmt:

	$t^\circ \text{C}$	$B \text{ cm}^3$	$p_{\text{mm Hg beob.}}$	M
CH_4	20	-30	667.8 ₀	16.042
A	20	-19	269.9 ₈	39.926

Das angegebene Atomgewicht für Argon entspricht dem massenspektrographischen chemischen Wert der Tabelle von 1940¹⁾. Der internationale Wert liegt etwas höher und beträgt 39'944 Einheiten. Dieser Unterschied beeinflusst die β -Korrektur nur wenig, ist aber für das Atomgewicht des Xenons bei der Verwendung von Argon als Vergleichsgas merklich. Trotzdem benutzten wir Argon, um ein Gas mit möglichst großer Dichte, aber doch geringfügiger Adsorption zu haben.

Ergebnisse.

Bei der Berechnung des Xenonatomgewichtes wurde der schon früher mit RICCOBONI abgeleitete B -Wert von -143 cm^3 für 20°C zugrunde gelegt. Die auf Atomgewicht und Tripelpunkt hin untersuchten Gasproben sind in Abb. 1 mit A bis E bezeichnet. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt; in der letzten Zeile sind noch die Beobachtungen am Trennrohrxenon, Probe F , angegeben.

Tabelle 1.

Tripelpunktsdrucke und Atomgewichte verschiedener Xenonproben.

Probe		Tripelpunktsdruck in mm Hg	Atomgewicht ²⁾
Rektifikation	A	604 ± 4	$130\cdot8_s \pm 0\cdot05$
	B	$608\cdot5 \pm 2\cdot5$	$131\cdot1_s \pm 0\cdot05$
	C	$612\cdot0 \pm 0\cdot2$	$131\cdot2_s \pm 0\cdot05$
	D	$612\cdot1_s \pm 0\cdot2$	$131\cdot3_s \pm 0\cdot05$
	E	$612\cdot4 \pm 0\cdot2$	$131\cdot3_s \pm 0\cdot05$
Trennrohr	F	$612\cdot2 \pm 0\cdot2$	$131\cdot4_s \pm 0\cdot05$

Im einzelnen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Der mit dem Fortschreiten der Rektifikation verbundene Anstieg des Tripelpunktsdruckes geht mit der zunehmenden Reinheit des Gases parallel. Offenbar ist der Tripelpunktsdruck gegen geringe Verunreinigungen sehr empfindlich. Wie beispielsweise ein Vergleich der Proben B und E zeigt, genügt eine Unterschreitung des durchschnittlichen Atomgewichtes um $0\cdot2$ Einheiten zur Erzielung einer Schmelzdruckdepression von 4 mm. Die bequem ausführbare Messung des Tripelpunktsdruckes des Xenons ist daher zur Beurteilung der Reinheit dieses Elements recht geeignet. Nach diesen und neueren

¹⁾ O. HAHN, S. FLÜGGE und J. MATTAUCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 73 (1940) 1.

²⁾ A bis E durch Vergleich mit Argon = $39\cdot926$ ermittelt; F massenspektroskopisch von R. HERZOG und A. BÖNISCH bestimmt.

Beobachtungen für die Schmelztemperatur ist jetzt das zuverlässigste Wertepaar für den Tripelpunkt des Xenons¹⁾:

$$T_c = 161.36 \pm 0.03^\circ; \quad p_c = 612.2 \pm 0.2 \text{ mm Hg.}$$

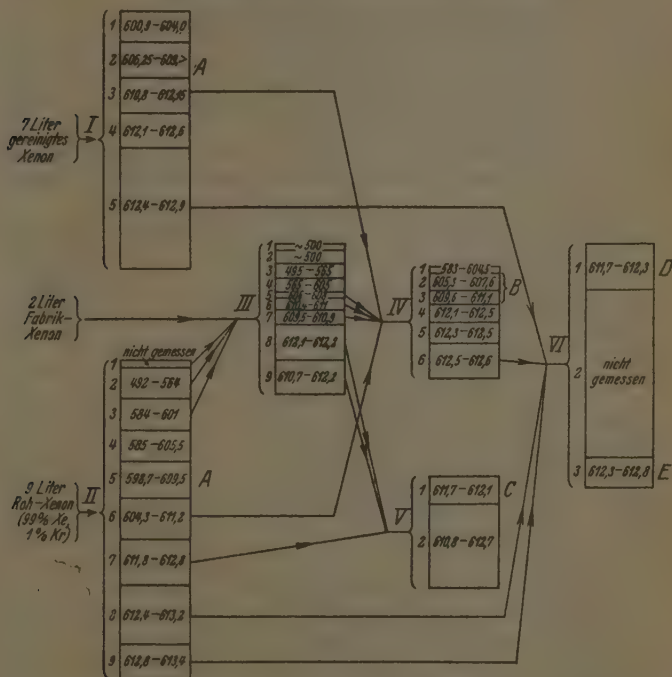


Abb. 1. Rektifikationsschema für 18 l Xenon. Die Größe der Kästchen gibt etwa die Menge der einzelnen Fraktionen an. Die Zahlen in den Kästchen verdeutlichen den Tripelpunkt-Druck der Einzelfraktion in mm Hg zu Beginn und am Ende des Schmelzens; genauer wurden die mit A bis E bezeichneten 1 l Xenon auf Tripelpunkt-Druck und Atomgewicht untersucht (siehe Tabelle 1).

Damit liegt der Tripelpunkt-Druck des Xenons noch 1 mm höher als früher in München gefunden wurde²⁾.

¹⁾ K. CLUSIUS und K. WEIGAND, Z. physik. Chem. (B) **46** (1940) 1 bis 37.

²⁾ K. CLUSIUS und L. RICCIBONI, loc. cit.

2. Die bei der Rektifikation erhaltenen Präparate *D* und *E* stimmen nach ihrer Dichte innerhalb der Fehlergrenze mit den derzeitigen Atomgewichten für das Xenon überein:

Xenonatomgewicht massenspektroskopisch ¹⁾	131·31
Xenonatomgewicht 1940 international	131·3
Xenonatomgewicht diese Arbeit	131·3 ₃

Bei Benutzung des internationalen Argonatomgewichtes 39·944 für das Vergleichsgas würde sich der letzte Wert um 0·08 Einheiten erhöhen; wir glauben jedoch, daß der massenspektroskopische Wert 39·926, den wir der Berechnung zugrunde gelegt haben, den Vorzug verdient.

Eine merkliche Trennung ist bei den Rektifikationsversuchen jedenfalls nicht erfolgt. Dies kann entweder an der Unvollkommenheit der Rektifikationssäule, die ja nur eine verhältnismäßig kleine Anzahl theoretischer Böden (5 bis 10) umfaßt, oder an einem verschwindend kleinen Dampfdruckunterschied zwischen den Xenonisotopen liegen. Der Versuch entscheidet zugunsten letzterer Auffassung.

3. Die Trennrührprobe *F* ist nämlich um 0·10 Einheiten schwerer als gewöhnliches Xenon. Trotzdem stimmt ihr Tripelpunktsdruck mit dem des normalen Xenons überein. Danach wird der Tripelpunktsdruck des Xenons von der isotonen Zusammensetzung des Gases nicht merklich beeinflusst. Dieses Ergebnis wird zu voller Gewißheit erhoben durch die kürzlich von GROTH und HARTECK veröffentlichten Messungen über die Dampfdrucke von Xenonproben, die an leichten bzw. schweren Isotopen angereichert waren²⁾. Es konnte von diesen Autoren innerhalb der Meßgenauigkeit von $\pm 0·01$ mm Hg bis herauf zu Atmosphärendruck kein Unterschied in den Dampfdrucken von Xenonproben gefunden werden, deren Atomgewichte sich sogar um 2·95 Einheiten unterscheiden.

Beim Xenon ist demnach der Einfluß der Nullpunktenergie auf den Dampfdruck unmerklich, und man muß eine vollständige Kompensation aller Glieder in der Gleichung (1) annehmen, ein Befund, der mit der auf S. 405 angegebenen Abschätzung durchaus verträglich ist. Allgemein gewinnt man den Eindruck, daß die Möglichkeit der Isotopentrennung durch Rektifikation vorzüglich auf die tief-siedenden Gase beschränkt bleibt. Eine Anreicherung der leichten

¹⁾ Siehe O. HAHN, S. FLÜGGE und J. MATTAUCH, Ber. dtsch. chem. Ges. 73 (1940) 15. ²⁾ W. GROTH und P. HARTECK, Z. Elektrochem. 47 (1940) 167.

Argonisotope und schweren Sauerstoffisotope in einer mit flüssiger Luft gekühlten Kolonne würde wahrscheinlich noch gelingen. Die Durchführung solcher Versuche ist schwierig, wenn sie nicht in der Nähe einer technischen Verflüssigungsanlage vorgenommen werden. Aussichtsreicher dürften Rektifikationen bei Zimmertemperatur unter Benutzung wasserstoffhaltiger Verbindungen wie Wasser oder Alkohol sein, bei denen sich interessanterweise die Isotopie des Sauerstoffes noch in den Dampfdrucken bemerkbar macht.

Herrn Dr. L. WALDMANN danke ich für die wiederholte Besprechung der in dieser Arbeit behandelten Fragen.

München, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.

Autorenregister von Band 50.

- V. ARDENNE und HOFMANN, Elektronenmikroskopische und röntgenographische Untersuchungen über die Struktur von Rußen 1.
- BAULE, KRATKY und TREER, Der übermolekulare Aufbau der Hydratcellulose. Die Einführung der Blättchenmicelle in die Theorie der Deformationsvorgänge 255.
- BLASCHKE siehe SCHULZ.
- BORGHS siehe VAN ITTERBEEK.
- BUSCHMANN und SCHÄFER, Die Stoßanregung intramolekularer Schwingungen in Gasen und Gasmischungen. VIII. Untersuchung der Anregbarkeit verschiedener Normalschwingungen auf Grund exakter Schalldispersionsmessungen 73.
- CLUSIUS (nach Versuchen mit L. STAVELEY und G. DICKEL), Über Trennversuche der Xenonisotope durch Rektifikation; der Tripelpunktsdruck des Xenons 403.
- DICKEL siehe CLUSIUS.
- DINGENEN, van siehe VAN ITTERBEEK.
- ELDAU siehe KUHN.
- EUCKEN und SARSTEDT, Zur Kenntnis der Molwärme organischer Dämpfe. I. Das Meßverfahren und vorläufige Ergebnisse 143.
- FRICKE, SCHOON und SCHRÖDER, Eine gleichzeitige röntgenographische und elektronenmikroskopische Verfolgung der thermischen Umwandlungsreihe $\gamma\text{-FeOOH} - \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 - \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 13.
- GABLER siehe WEYGAND.
- GERDING und SMIT, Die RAMAN-Spektren der flüssigen und festen Chlor-, Brom- und Jodverbindungen des Aluminiums 171.
- HERTEL und HOFFMANN, Über die Wirkung von Substituenten an olefinischen Kohlenstoffatomen auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften der chromophoren Gruppen Vinylen und Divinylen. (Vollständige Analyse von Absorptionsspektren. 5) 382.
- HOFFMANN siehe HERTEL.
- siehe WEYGAND.
- HOFMANN siehe V. ARDENNE.
- ITTERBEEK, van und BORGHS, Messungen über die van DER WAALSSche Adsorption von Gasen (H_2 , D_2 , CH_4 , N_2 und Ne) an Nickelplättchen 128.
- und van DINGENEN, Über die katalytische Wirkung von Nickel und Kupfer-Thorium bei der Bildung von Methan und schweren Gasen 341.
- KLEIN siehe SUHRMANN.
- KORDES, Physikalisch-chemische Untersuchungen über den Feinbau von Gläsern. IV. Mitteilung. Änderung des Feinbaus innerhalb des Systems $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO}$ 194.
- KORTÜM, Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. V. Die Lichtabsorption aliphatischer und aromatischer Azo- und Diazoverbindungen 361.
- KRATKY siehe BAULE.
- KRAUSS und NEUHAUS, Über die zu Stickoxydul führende katalytische Oxydation von Ammoniak an oxydischen Kontakten 323.

- KUHN, MARTIN und ELDAU, Anreicherung der Chlorisotopen durch Bestrahlung von Chlordioxyd bei niedrigem Druck. (Beitrag zur Photochemie des Chlordioxyds.) 213.
- MARTIN siehe KUHN.
- METZNER siehe SCHRAMEK.
- NEUHAUS siehe KRAUSS.
- SABSTEDT siehe EUCKEN.
- SCHÄFER siehe BUSCHMANN.
- SCHOON siehe FRICKE.
- SCHRAMEK (gemeinsam mit URSULA METZNER und ELFRIEDE SEIDEL), Über die Quellung und den Auflösungsmechanismus von xanthogenierten Natroncellulosefasern 298.
- SCHRÖDER siehe FRICKE.
- SCHULZ, Zur Frage der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion bei Kettenreaktionen, insbesondere Polymerisationsreaktionen 116.
- und BLASCHKE, Orientierende Versuche zur Polymerisation des Methacrylsäuremethylesters. Über die Kinetik der Kettenpolymerisationen. XI. 305.
- SEIDEL siehe SCHRAMEK.
- SMIT siehe GERDING.
- STAVELEY siehe CLUSIUS.
- SUHRMANN und KLEIN, Über die Struktur der 2. OH-Oberschwingung und die Ermittlung integraler Extinktionsäquivalente flüssiger aliphatischer und aromatischer Kohlenwasserstoffe im Ultrarotspektrum 23.
- TRERER siehe BAULE.
- WEBER, Über die Wirkung von Fremdstoffzusatz auf die Lumineszenz des Luzigenins. I. 100.
- WEYGAND, GABLER und HOFFMANN, Über kristallin-flüssig auftretende aliphatische Monocarbonsäuren. 3. Beitrag zur chemischen Morphologie der Flüssigkeiten 124.

54

An die Herren Mitarbeiter!

Die Herren Verfasser werden im Interesse der von ihnen selbst gewünschten raschen Veröffentlichung ihrer Aufsätze gebeten, die *Korrekturen so bald als irgend möglich zu erledigen* und an den Verlag zurückzuschicken sowie von der Zusendung eines Revisionsabzugs der Korrektur nach Möglichkeit abzusehen.

Die Herausgeber und der Verlag
der Zeitschrift für physikalische Chemie.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.